

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Mechanistische Studien zur Photochemie von Hemithioindigo
und
Anwendungen zur lichtgesteuerten molekularen Erkennung**

Sandra Wiedbrauk

aus

Dachau, Deutschland

2018

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Dr. Henry Dube betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 15.12.2017

.....

Dissertation eingereicht am: 18.12.2017

1. Gutachterin / 1. Gutachter: Dr. Henry Dube

2. Gutachterin / 2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Mündliche Prüfung am: 24.01.2018

Publikationsliste

B. Maerz, S. Wiedbrauk, S. Oesterling, E. Samoylova, A. Nenov, P. Mayer, R. de Vivie-Riedle, W. Zinth, H. Dube; Making Fast Photoswitches Faster – Using Hammett Analysis to Understand the Limit of Donor-Acceptor Approaches for Faster Hemithioindigo Photoswitches; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13984-13992.

S. Wiedbrauk, H. Dube; Hemithioindigo – an emerging photoswitch; *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4266-4274.

S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, A. Reiner, F. Trommer, P. Mayer, W. Zinth, H. Dube; Ingredients to TICT Formation in Donor Substituted Hemithioindigo; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12219-12227.

F. Kink, M. Polo Collado, S. Wiedbrauk, P. Mayer, H. Dube; Bistable Photoswitching of Hemithioindigo with Green and Red Light – Entry Point to Advanced Molecular Digital Information Processing; *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6237-6243.

S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, P. Mayer, W. Zinth, H. Dube; Ingredients to TICT Formation in Donor Substituted Hemithioindigo; *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1585-1592.

S. Wiedbrauk, T. Bartelmann, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube; Anti-Orthogonal Photoswitching of Hemithioindigo Tweezers: Nano-Frisbee in the Sunlight; *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1456.

„Perhaps the greatest pleasure of being a scientist is to have an abstract idea, then to do an experiment (more often a series of experiments is required) that demonstrates the idea was correct; that is, Nature actually behaves as conceived in the mind of the scientist. This process is the essence of creativity in science”

Alan J Heeger, Never Lose Your Nerve!

Danksagung

Ich möchte hiermit allen aktuellen und ehemaligen Doktoranden des Arbeitskreises bedanken. Ohne die freundschaftliche und nette Arbeitsatmosphäre sowie die Hilfsbereitschaft und zahlreichen Diskussionen wäre diese Arbeit nicht zu solch einem Pamphlet geworden.

Bei meinem Doktorvater *Dr. Henry Dube* möchte ich mich herzlich für die Möglichkeit der Doktorarbeit an dem besten Forschungsthema überhaupt bedanken, sowie dem entgegengebrachte Vertrauen und den zahlreichen Diskussionen.

Prof. Wolfgang Zinth für die erfolgreiche, spannende und nette Zusammenarbeit bei unseren Projekten und die Übernahme des Koreferats.

Prof. Regina de Vivie-Riedle und *Sven Oesterling* für die tolle Kooperation.

Ein besonderer Dank gilt meinem Lieblingsphysiker *Benjamin März* für die großartige, unglaublich effiziente und lustige Zusammenarbeit, die zahlreichen Messungen und die spannenden Meetings im Biergarten. Und natürlich bedanke ich mich bei *Florian Trommer*, meinem anderen Lieblingsphysiker für die perfekte Zusammenarbeit und für die gute Beratung in all meinen Fragen zur Physik.

Thomas Bartelmann, dem besten Arbeitskollegen, den man sich wünschen kann! *Christian Paddy Plautzbauch* *Patrick Petermayer* für die große Hilfsbereitschaft und vielen Diskussionen über Wissenschaft oder auch Unwissenschaft zu jeder Tageszeit. *Steeveeeeeee Esteban Thumser* für seine unendliche Geduld mir die theoretische Chemie näher zu bringen! *Ludwig Huber, Monika Schildhauer, Ed Uhl, Kerstin Hoffmann, Aaron Gerwien, Florian Kink, Manuel Günthner* für die tolle Zusammenarbeit innerhalb und außerhalb der Uni.

Und selbstverständlich möchte ich meinen Praktikanten *Alexander Spinn, Niels Weidmann, Sebastian Wendl* und *Sebastian Wagner* danken!

Michi Stadlmeier und *Barbara Steigenberger* für die schönen Kaffee- und Mittagspausen.

Steffi für die gute Beratung zu allen Themen in jeder Lebenslage und den vielen Wein! *Julia, Jörg, Bastian* und *Felix* für die beste Freizeitgestaltung außerhalb der Uni!

Meiner *Familie* für die immerwährende Unterstützung!

Last but not least möchte ich folgenden Personen danken:

Monschka, Karsten, Flavor-Toni, Stefan, Kerstebahn, Flavaroni, Bördi, A-arón, Viechi, Grischdian, Tebaño, König Ludwig, Estebonita, Estebañó, Don Enrico, TBar, Aaränsch, Monsch, STBar, Edgar, Özgürban, Tomähdo, Sadeban, Erstebahn, Ludovik, Estebaninja, Estebanjo und dem Schinder. Ihr seids halt vong der Nicigkeit eins Spitze!

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius (0 °C = 273,15 K)
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
br	breit
c	Konzentration
cal	Kalorie
d	Dublett
DAS	Zerfallsspektren (engl. <i>decay associated spectrum</i>)
DCE	1,2-Dichlorethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMG	dirigierende Metallierungsgruppen
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>E</i>	entgegen
ε	molarer Extinktionskoeffizient ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
EDG	elektronendonierende Gruppen
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
ESP	Elektrostatisches Potential
EtOAc	Ethylacetat
EWG	elektronenziehende Gruppe (engl. <i>electron withdrawing group</i>)
FC Bereich	Franck Condon Bereich
GSB	Ausbleichen des Grundzustandes (engl. <i>Ground State Bleaching</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>Highest Occupied Molecule Orbital</i>)
Hz	Hertz (s^{-1})
IC	innere Konversion (engl. <i>internal conversion</i>)
<i>i</i> Hex	Isohexan
IR	Infrarot(spektroskopie)
ISC	Interkombination (engl. <i>intersystem crossing</i>)
J.	Jahr(e)
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LFER	linearen Freie-Enthalpie-Beziehung (engl. <i>Linear Free Energy Relationship</i>)

LUMO	niedrigstes unbesetzte Molekülorbital (engl. <i>Lowest Unoccupied Molecule Orbital</i>)
M	Molarität ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
MeCN	Acetonitril
Min.	Minute(n)
MOF	Metall-organische Gerüste (engl. <i>metal-organic frameworks</i>)
MS	Massenspektrometer
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	magnetische Kernresonanz
NP-HPLC	Normalphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. <i>reverse phase high performance liquid chromatography</i>)
PICT	planarer intramolekularer Ladungstransfer (engl. <i>planar intramolecular charge transfer</i>)
$\text{p}K_{\text{a}}$	negative dekadische Logarithmus von K_{a}
ppm	parts per million
PSS	photostationärer Zustand (engl. <i>photostationary state</i>)
R_{f}	Retentionsfaktor
RP-HPLC	Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. <i>reverse phase high performance liquid chromatography</i>)
s	Singulett
s	stark
sh.	Schulter
<i>s</i> BuLi	<i>sec</i> -Buthyllithium
SE	stimulierte Emission (engl. <i>Stimulated Emission</i>)
Smp	Schmelzpunkt
Std.	Stunde(n)
t	Triplett
T.	Tag(e)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran

TICT	verdrillter intramolekularer Ladungstransfer (engl. <i>twisted intramolecular charge transfer</i>)
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
UV	Ultraviolett, ultraviolettes Licht
Vis	sichtbares Licht
vs	sehr stark
w	schwach
Z	zusammen

Inhaltsverzeichnis

Summary.....	VII
Zusammenfassung.....	X
Teil A - Mechanistische Studien zur Photochemie von Hemithioindigo.....	XIV
1 Einleitung	1
1.1 Lichtabsorption	1
1.2 Desaktivierung der elektronisch angeregten Zustände.....	4
1.3 Photochromie	6
1.4 Photoschalter.....	8
1.4.1 Lichtinduzierte Pericyclische Reaktion.....	9
1.4.2 Photoisomerisierung.....	12
1.5 TICT.....	14
2 Hemithioindigo.....	17
2.1 Reaktionsmodell.....	18
2.2 Anwendungen von Photoschaltern.....	21
2.3 Synthesen	25
3 Zielsetzung.....	28
4 Synthesen.....	29
4.1 Retrosynthese von Hemithioindigo.....	29
4.2 Benzothiophenon	29
4.3 Synthese von HTIs	31
4.3.1 Derivatisierung von HTIs.....	34
4.4 Synthesen der Aldehyde.....	35
4.4.1 Vilsmeier-Haak-Reaktionen.....	36
4.4.2 Halogen-Metall-Austausch	38
4.4.2.1 Halogen-Lithium-Austausch für Aromatische Funktionalisierung	38
4.4.2.2 Aldehydsynthesen über <i>ortho</i> -Lithiierung	40
4.4.3 Nukleophile aromatische Substitution	41
4.4.4 Fehlgeschlagene Synthesen von Aldehyden	43
4.4.4.1 2,4-Bis(dimethylamino)benzaldehyd	43
4.4.4.2 4-Dimethylamino-2,6-diisopropylbenzaldehyd	44
4.4.4.3 2,6-Dimethoxy-4-nitrobenzaldehyd	46
4.4.4.4 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd	48

5	Photophysikalische Eigenschaften	49
5.1	Absorptionen.....	50
5.2	Fluoreszenzen.....	54
5.3	Photostationärer Zustand.....	55
5.4	Thermische Stabilität der metastabilen <i>E</i> -Isomere	56
5.5	Isomerisierungsquantenausbeute	58
5.5.1	<i>Z/E</i> -Isomerisierung.....	58
5.5.2	<i>E/Z</i> -Isomerisierung.....	58
5.6	Photostabilität	58
5.7	Design	63
6	Einfluss von Substituenten auf die Photoisomerisierung.....	65
6.1	Substituenteneffekte im Allgemeinen	66
6.2	Hammett Korrelation	67
6.3	Hammett Korrelationen für die Photoisomerisierung von HTIs mit starken Donorsubstituenten	70
6.3.1	Absorption und Fluoreszenz	70
6.3.2	Photostationärer Zustand.....	73
6.3.3	Thermische Stabilität der metastabilen <i>E</i> -Isomere.....	74
6.3.4	Quantenausbeute der Photoisomerisierungen	75
6.3.5	Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen.....	76
6.3.5.1	<i>Z/E</i> Isomerisierung	77
6.3.5.2	<i>E/Z</i> -Isomerisierung.....	80
6.4	Theoretische Berechnungen	83
6.5	Reaktionsmodell.....	85
6.6	Zusammenfassung.....	86
7	Kontrolle der Zerfallswege verdrehter HTIs	88
7.1	Verdrehung der HTIs	88
7.2	Stationäre Absorption und Fluoreszenz	92
7.3	Transiente Absorption.....	96
7.4	Transiente Fluoreszenz	103
7.5	Quantenausbeuten	105
7.5.1	Isomerisierungsquantenausbeuten.....	105
7.5.2	Fluoreszenzquantenausbeuten.....	106
7.6	Photostationärer Zustand.....	107
7.7	Thermische Stabilität der metastabilen <i>E</i> -Isomere	108
7.8	Einfluss der Viskosität	109

7.9	Diskussion.....	113
7.10	Zusammenfassung.....	119
8	Voraussetzungen zur Ausbildung eines TICT Zustandes.....	120
8.1	Verdrehung der HTIs	121
8.2	Stationäre Absorption und Fluoreszenz	124
8.3	Transiente Absorption.....	126
8.4	Quantenausbeuten	129
8.4.1	Isomerisierungsquantenausbeuten.....	129
8.4.2	Fluoreszenzquantenausbeuten.....	130
8.5	Photostationärer Zustand.....	131
8.6	Thermische Stabilität der metastabilen <i>E</i> -Isomere	132
8.7	Diskussion.....	133
8.8	Zusammenfassung.....	135
9	TICT Bildung des <i>E</i>-Isomers.....	136
10	Planarisierung im angeregten Zustand	137
10.1	Kristallstruktur	137
10.2	Grundzustands-Geometrie von Z-17 und Z-19 in Lösung	138
10.3	Stationäre Absorption und Fluoreszenz	139
10.4	Fluoreszenzquantenausbeute.....	141
10.5	Transiente Absorption.....	142
10.6	Polaritätseffekte	144
10.7	Viskositätseffekte.....	149
10.8	Diskussion.....	151
11	Schaltverhalten in der Gasphase.....	154
11.1	Photophysikalische Eigenschaften von HTI 28 in Lösung	154
11.2	Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie in der Gasphase.....	157
11.3	Absorptionsspektroskopie in der Gasphase	158
11.4	Photoisomerisierung in der Gasphase	160
11.5	Diskussion.....	160
11.6	Zusammenfassung.....	161
12	Ausblick	162
Teil B – Anwendungen zur lichtgesteuerten molekularen Erkennung.....		164
13	Einleitung	165
13.1	Supramolekulare Chemie	165

13.1.1	Chelat-Effekt.....	167
13.1.2	Makrozyklischer Effekt.....	168
13.1.3	Präorganisation.....	169
13.1.4	Lösungsmittelleffekte.....	170
13.1.5	Nichtkovalente Wechselwirkungen	171
13.2	Molekulare Pinzetten	174
14	Zielsetzung.....	185
15	Synthese	189
15.1	Retrosynthese	189
15.2	Synthese der Schalteinheiten	194
15.3	Synthese der Bindungseinheiten	198
15.4	Synthesen der molekularen Pinzetten	203
15.5	Synthese von elektronenarmen Gästen	208
16	Ergebnisse.....	213
16.1	Erste Generation der HTI basierten Pinzetten.....	214
16.1.1	Eigenschaften von 63 und Bindung von elektronenarmen Gästen.....	214
16.1.2	Eigenschaften von 64 und Bindung von elektronenarmen Gästen.....	217
16.1.3	Eigenschaften von 65 und Bindung von elektronenarmen Gästen.....	217
16.1.4	Eigenschaften von 66	218
16.1.5	Diskussion.....	220
16.2	Zweite Generation der HTI basierten Pinzetten.....	221
16.2.1	Eigenschaften von 67 und Bindung von elektronenarmen Gästen.....	222
16.2.2	Eigenschaften von 68 und Bindung von elektronenarmen Gästen.....	227
16.2.3	Diskussion.....	229
16.3	Dritte Generation der HTI basierten Pinzetten.....	230
16.3.1	Konformationsanalyse	232
16.3.2	Photophysikalischen Eigenschaften	236
16.3.3	Thermische Stabilität der metastabilen <i>E</i> -Isomere.....	238
16.3.4	Bestimmung der Bindungskonstanten und Bindungsstöchiometrien.....	239
16.3.4.1	Bestimmung der Bindungskonstante von <i>E</i> -69·100	240
16.3.4.2	Bestimmung der Bindungsstöchiometrie von <i>E</i> -69·100	242
16.3.4.3	Bestimmung der Bindungskonstante von <i>Z</i> -70·100	243
16.3.4.4	Bestimmung der Bindungsstöchiometrie von <i>Z</i> -70·100	246
16.3.5	Theoretische Berechnungen	246
16.3.5.1	Strukturanalyse von <i>E</i> -69·100	248

16.3.5.2	Strukturanalyse von Z-70·100	250
16.3.6	Antiorthogonales Schaltverhalten mit Gast Austausch	254
16.3.7	Diskussion	255
16.4	Chirale Pinzette 71 und Bindung mit elektronenarmen Gästen	256
17	Ausblick	258
18	Experimenteller Teil	259
18.1	Materialien	259
18.2	Experimentelle Methoden	261
18.2.1	Stationäre Absorption	261
18.2.2	Stationäre Fluoreszenz	261
18.2.3	Fluoreszenzanregungsspektren	261
18.2.4	Extinktionskoeffizienten	261
18.2.4.1	Methode I	262
18.2.4.2	Methode II	263
18.2.5	Photostationäre Zustand	264
18.2.6	Thermische Stabilität	264
18.2.6.1	Reaktion erster Ordnung	265
18.2.6.2	Gleichgewichtsreaktion	266
18.2.7	Isomerisierungsquantenausbeute	267
18.2.7.1	Messaufbau Riedle	267
18.2.7.2	Messaufbau Zinth	271
18.2.8	Fluoreszenzquantenausbeute	274
18.2.9	Zeitaufgelöste Spektroskopie	277
18.2.9.1	Transiente Absorption	278
18.2.9.2	Transiente Fluoreszenz	279
18.2.10	Absorptions- und IR-Photodissoziationsspektroskopie	280
18.2.11	Job Plot	281
18.2.12	Titration zur Bestimmung der Bindungskonstante	282
18.3	Synthesevorschriften	285
18.3.1	Synthesevorschriften von HTIs	285
18.3.2	Synthesevorschriften von HTI Vorstufen	323
18.3.3	Synthesevorschriften von molekularen Pinzetten	340
18.3.4	Synthesevorschriften von Vorstufen für molekulare Pinzetten	353
19	Anhang	375
19.1	Übersicht Photophysikalische Eigenschaften der HTIs	376

19.2	Kristallstrukturdaten.....	383
19.3	Extinktionskoeffizienten	394
20	Literaturverzeichnis	408

Summary

Part A

HTI photoswitches are non symmetric molecules consisting of a thioindigo and a stilbene part connected through a central double bond. This double bond can be photoisomerized starting from the thermodynamically stable *Z* isomer to the metastable *E* isomer with visible light (>400 nm). The corresponding *E/Z* isomerization can be induced by irradiation at longer wavelengths (>500 nm) or thermally. Because of these properties HTI photoswitches constitute a very interesting class of photoswitches since no damaging UV irradiation is needed for the switching process.^[1] Furthermore, the high thermal stability of the metastable *E* isomer and fatigue resistant switching makes them well suited for applications in material sciences, biology, and medicine.^[2]

In this work a broad range of HTI photoswitches with different substitution patterns were synthesized and their photophysical properties were quantified. Examination of the detailed photoisomerization mechanism was carried out for developments and applications in the field of supramolecular chemistry.

In a collaborative work with physicists in the group of Prof. *Wolfgang Zinth* and theoretical chemists in the group of Prof. *Regina de Vivie-Riedle* time resolved absorption spectroscopy and high level quantum theory were used to investigate the photoisomerization process of HTIs. The photoisomerization rates were analyzed in a series of substituted HTIs and a linear rate dependency was discovered on the donor strength of substituents at the stilbene part of the molecule. Most surprisingly, a counterintuitive limit of the photoisomerization speed was found, beyond which the increasing donor strength actually leads to slowing down of the photoisomerization processes. A detailed mechanistic explanation for the observed rate limit was proposed based on stationary absorption and fluorescence measurements in combination with high level theoretical calculations. The deceleration of the photoisomerization rate is caused by concomitant stabilization of the S_1 and S_2 excited states, whose intersection point determines the reaction barrier.^[3]

Further investigations regarding HTIs with strong donor substituents showed that a new deexcitation pathway can be created if sterically demanding *ortho*-substituents at the stilbene fragment are present. By time resolved absorption and emission measurements, quantum yield determination, as well as stationary absorption and fluorescence measurements a twisted intramolecular charge transfer (TICT) formation was found taking place in polar solvents. In DMSO the TICT state is almost exclusively populated and serves as a second very efficient deexcitation channel. As a consequence, dual fluorescence, large Stokes shifts, and almost complete suppression for *Z/E* photoisomerization are observed in this solvent and rapid deexcitation via rotation around the single bond instead of the double

bond takes place. In medium polar solvents like THF both reaction pathways (photoisomerization and TICT formation) are accessible. Apolar solvents like cyclohexane cannot stabilize the polar TICT state and therefore deexcitation occurs exclusively around the double bond resulting in high photoisomerization quantum yields.^[4]

In a related study a series of twisted HTIs with different substitution patterns at the stilbene part were synthesized and the electronic and geometrical requirements for TICT formation in collaboration with the group of Prof. *Wolfgang Zinth* were examined. Neither a ground state pre-twisting along the rotatable single bond nor the introduction of a strong push-pull substitution alone leads to formation of TICT states. Only the combination of both ingredients produces light induced TICT behavior of HTI photoswitches in polar solvents.^[5]

In collaboration with the group of Prof. *Jana Roithová* the switching process of a positively charged HTI was studied in the gas phase. Absorption spectra of the isolated charged HTI derivative was measured by standard photodissociation and helium-tagging visible photodissociation in the gas phase at 3 K. In addition helium-tagging infrared photodissociation spectra were measured during the *Z/E* isomerization in the gas phase. Surprisingly, the *E/Z* isomerization was not feasible during irradiation with visible light. A possible explanation could be the intrinsically low efficiency of the *E/Z* isomerization, which could be further reduced in the gas phase by favouring the direct deexcitation of the *E* isomer before double bond rotation occurs.^[6]

Part B

In this part of the thesis photoswitchable molecular tweezers were developed, whose affinities for electron poor aromatic guest molecules can be controlled by visible light. All the tweezers are based on the HTI chromophore. For the molecular tweezers, different spacer and preorganisation elements were used. The first generations of molecular tweezers possesses acetylene-spacers. No significant signal shifts were observed for all examined derivatives of the first tweezer generation in the ¹H NMR spectra in the presence of different electron poor guests, showing an absence of binding. Higher preorganisation of the geometry of the molecular tweezers were achieved by using sterically hindered biphenyl units with electron rich ends as interaction sites for substrate binding. Binding of different electron poor aromatic guests was observed in this case by ¹H NMR spectroscopy. However, the third generation of molecular tweezers were synthesized with an indanone-bridged HTI. Therefore the free rotation of the C–C single bond between the stilbene- and the thioindigo part is severely limited, which further enhanced the binding constants. Two different tweezers, which can bind guests in two different configurations were synthesized. Tweezer **69** can bind electron deficient guest molecules in the *E* configuration where the two biphenyl arms are in close proximity. In tweezers **70** the two biphenyl arms

of are pointing towards the same side in the *Z* conformation, where guest binding is observed. Reversible antiorthogonal photoswitching was established for a mixture of both tweezers **69** and **70**, where guest exchange between them is controlled by drastically reduced signalling, i.e. only two irradiation steps with blue (435 nm) and green light (530 nm). Under blue light illumination *Z* to *E* photoisomerization of the tweezers takes place, the guest is released from *E*-**69**, and bound by *E*-**70**. The reverse process is seen under green light illumination, where *E* to *Z* photoisomerization of the tweezers takes place and the guest is released from *Z*-**70**, and now bound by *Z*-**69**. This light triggered guest exchange can be repeated and is therefore fully reversible.

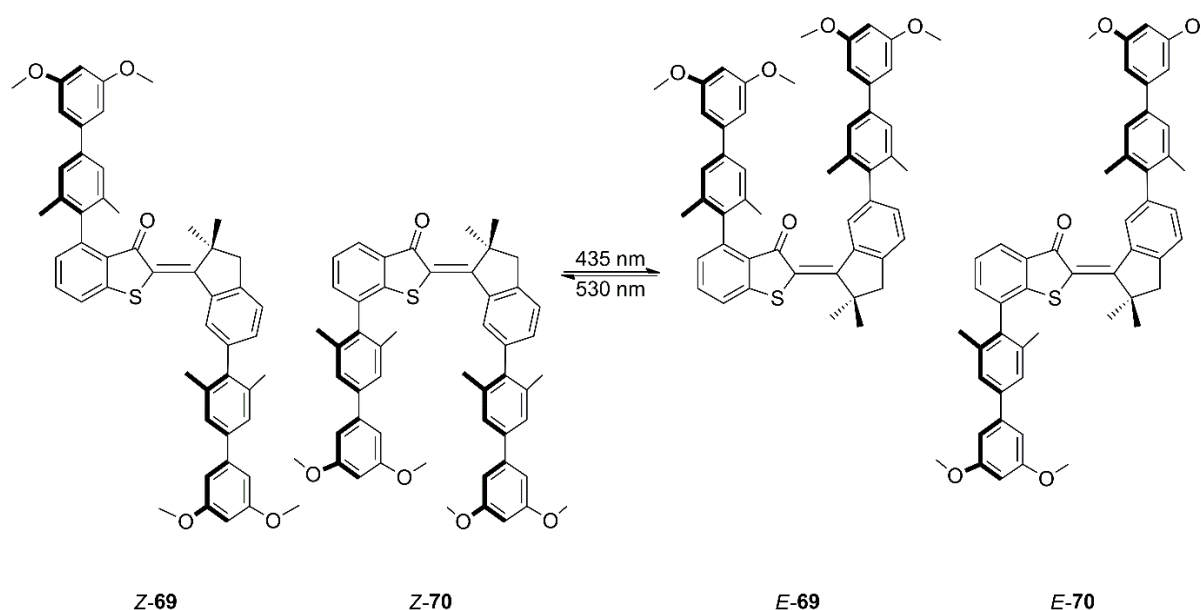


Figure 1: Reversible anti-orthogonal photoswitching of tweezers **69** and **70** with irradiation at 435 nm and 530 nm. Two simultaneous processes can be controlled by irradiation at 435 nm or 530 nm.

The binding constants were assessed by ^1H NMR titration experiments in CDCl_3 at -20°C . As an electron poor aromatic guest, 9-(dicyanomethylene)-2,4,7-trinitrofluorene (**100**) was used. *E*-**69** binds the guest **100** with very high affinity of $K_a = 12,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ in a 1:1 stoichiometry. For *Z*-**70** a binding constant of $K_a = 2,300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ in a 1:1 stoichiometry was found. Theoretical calculations confirm the experimental data.^[7]

Zusammenfassung

Teil A

HTI Photoschalter sind unsymmetrische Moleküle, die aus einem Thioindigo- und Stilbenfragment bestehen, welche über eine zentrale Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Diese Doppelbindung kann durch sichtbares Licht (>400 nm) photoisomerisiert - und dadurch der thermodynamisch stabile *Z*-Isomer zum metastabilen *E*-Isomer geschaltet werden. Die komplementäre *E/Z*-Isomerisierung kann durch Licht längerer Wellenlängen (>500 nm) oder thermisch durchgeführt werden. Aufgrund von diesen Eigenschaften sind HTI eine interessante Klasse von Photoschaltern, die kein schädliches UV Licht für den Schaltprozess benötigen.^[1] Zudem sind HTIs durch ihre hohe thermische Stabilität des *E*-Isomers und stabile Schaltbarkeit ohne Ausbleichen ideale Photoschalter für Anwendungen in den Materialwissenschaften, der Biologie und Medizin.^[2]

In dieser Arbeit wurden eine Vielzahl verschiedener HTIs mit unterschiedlichen Substitutionsmustern synthetisiert und die photophysikalischen Eigenschaften sowie der Mechanismus der Photoisomerisierung untersucht. Zudem wurden neuartige Anwendungen in der supramolekularen Chemie entwickelt.

In Kollaboration mit Physikern der Arbeitsgruppe um Prof. *Wolfgang Zinth* und den theoretischen Chemikern der Gruppe von Prof. *Regina de Vivie-Riedle* wurden zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie und quantenchemische Berechnungen verwendet, um den Mechanismus der Photoisomerisierung zu untersuchen. An einer Serie von substituierten HTIs wurden die Photoisomerisierungsraten bestimmt. Dabei wurde eine lineare Abhängigkeit dieser von der Donorstärke der Substituenten am Stilbenfragment festgestellt, wobei sehr starke Donoren überraschend zu einer Verlangsamung der Isomerisierung führen. Eine detaillierte mechanistische Erklärung für das daraus resultierende Geschwindigkeitslimit wurde basierend auf stationären Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen entwickelt. Die Verlangsamung der Reaktionsrate wird durch eine gleichzeitige Stabilisierung des S_1 und S_2 Zustandes verursacht. Der Schnittpunkt dieser Zustände bestimmt die Barriere.^[3]

Weitere Untersuchungen von HTIs mit starken Donoren zeigten einen neuen Relaxationsweg aus dem angeregten Zustand, der durch eine zweifache *ortho*-Substitution am Stilbenfragment auftritt. Durch zeitaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Bestimmung der Isomerisierungsquantenausbeuten sowie Messung von stationärer Absorption und Fluoreszenz konnte ein verdrillter intramolekularer Ladungstransfer (TICT, engl. *twisted intramolecular charge transfer*) in polaren Lösungsmitteln nachgewiesen werden. In DMSO wurde fast ausschließlich der TICT Zustand populiert und die Relaxation in den Grundzustand erfolgte ausgehend von diesem. Als Konsequenz daraus wurden duale Fluoreszenzen, große Stokes Verschiebungen und fast komplette Unterdrückung

der *Z/E*-Isomerisierung beobachtet. Dies ist auf die Relaxation durch Drehung um die Einfachbindung anstatt der Doppelbindungsisomerisierung zurückzuführen. In mäßig polaren Lösungsmitteln wie THF sind beide Reaktionswege (*Z/E*-Isomerisierung und TICT Bildung) möglich. Unpolare Lösungsmittel wie Cyclohexan können den polaren TICT Zustand nicht stabilisieren und daher ist eine Relaxation nur unter Doppelbindungsisomerisierung möglich, was zu einer sehr hohen Quantenausbeute führt.^[4]

In einer nachfolgenden Studie wurden verdrehte HTIs mit unterschiedlichen Substitutionsmustern am Stilbenfragment synthetisiert und die elektronischen und geometrischen Voraussetzungen einer TICT Bildung in Kollaboration mit der Gruppe von Prof. *Wolfgang Zinth* untersucht. Weder eine Drehung um die Einfachbindung noch ein starkes Donor-Akzeptor System allein führten zu einer TICT Bildung. Nur die Kombination beider Eigenschaften können TICT Zustände in HTIs in polaren Lösungsmitteln populieren.^[5]

In Kollaboration mit der Gruppe von Prof. *Jana Roithová* wurde das Schaltverhalten von einem positiv geladenen HTI in der Gasphase untersucht. Absorptionsspektren von dem isolierten HTI wurden durch sichtbare Photodissoziation und Helium-markierte sichtbare Photodissoziation in der Gasphase bei 3 K gemessen. Zusätzlich wurden Helium-markierte Infrarot-Photodissoziationsspektren der *Z/E*-Isomerisierung in der Gasphase aufgenommen. Überraschenderweise kann die *E/Z*-Isomerisierung in der Gasphase durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht nicht erfolgen. Möglicherweise ist die geringe Effizienz der *E/Z* Isomerisierung in der Gasphase noch weiter gesteigert indem eine unproduktive Deaktivierung des angeregten *E*-Isomers hier bevorzugt wird.^[6]

Teil B

In diesem Teil der Arbeit wurden photoschaltbare molekulare Pinzetten entwickelt, die in der Lage sind elektronenarme aromatische Gastmoleküle lichtgesteuert zu binden und wieder freizusetzen. Alle Pinzetten basieren auf einem HTI als Schalteinheit, wobei ein Lichtstimulus die Bindungsaffinität verändern kann. Diese Pinzetten wurden aus unterschiedlichen molekularen Einheiten zusammengesetzt, welchen jeweils eine spezifische Funktion zuzuordnen ist. So wurden in der ersten Generation der Pinzetten Acetylenreste zur Verknüpfung der Bindungseinheiten mit dem HTI verwendet. Bei Zugabe von unterschiedlichen Gästen zu den Derivaten der Pinzetten wurden keine Verschiebungen der Signale in ¹H NMR Spektren beobachtet, eine Bindung zwischen Pinzette und Gast ist daher nicht vorhanden. Daher wurde bei der zweiten Generation die Präorganisation verbessert. Dafür wurden sterisch gehinderte Biphenyle mit elektronenreichen Gruppen an den HTI gekuppelt. Durch ¹H-NMR Spektroskopie konnte eine Interkalation von verschiedenen elektronenarmen Gästen durch polare aromatische Wechselwirkungen in die Pinzetten beobachtet werden. Zur weiteren Verbesserung der Präorganisation wurden Indanon-basierte HTIs als Schalteinheit verwendet. Dadurch

wird die frei drehbare C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment eingeschränkt, wodurch die Rigidität des Moleküls und somit die Bindungskonstante verbessert wird. Es wurde eine Pinzette synthetisiert, bei der sich zwei Bindungseinheiten auf einer Seite parallel gegenüber stehen und somit im *E*-isomeren Zustand Gäste gebunden werden (*E*-**69**) (Abbildung 1). Eine weitere Pinzette kann im *Z*-isomeren Zustand Gäste binden (*Z*-**70**).

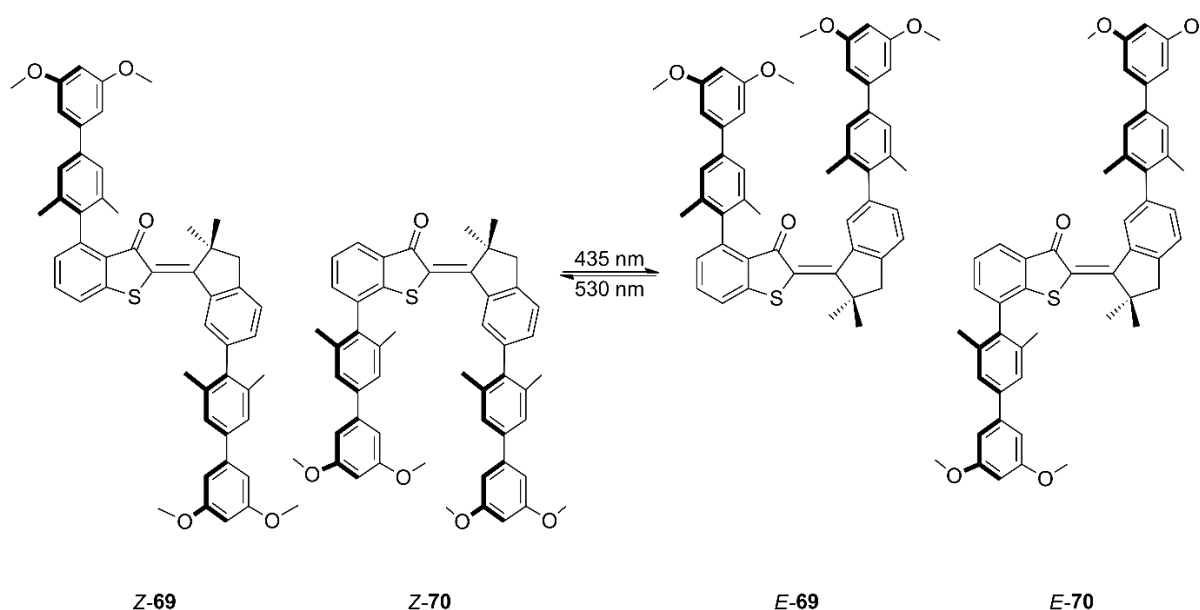


Abbildung 1: Reversibles antiorthogonales Schalten der molekularen Pinzetten **69** und **70** bei Bestrahlen mit Licht mit der Wellenlängen 435 nm und 530 nm. Zwei Prozesse können durch Bestrahlung mit Licht parallel gesteuert werden.

Beide Pinzetten können mit blauem (435 nm) oder grünem Licht (530 nm) isomerisiert werden. Die nichtbindende Pinzette *Z*-**69** und die bindende Pinzette *Z*-**70** werden beide durch Bestrahlung mit 435 nm in die bindende Pinzette *E*-**69** und nichtbindende Pinzette *E*-**70** umgewandelt. Der umgekehrte Prozess kann unter Bestrahlung mit 530 nm durchgeführt werden. Mit diesem Komplementären Schaltverhalten der Bindungsaffinität ist es möglich die Translokation eines Gastmoleküls von einer Pinzette zur Anderen reversibel durch drastisch reduzierte Signale zu kontrollieren.

Bindungskonstanten wurden durch ^1H -NMR Titrations mit dem elektronenarmen Gast 9-(Dicyanomethylen)-2,4,7-trinitrofluorenon (**100**) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 gemessen. Beide Komplexe liegen in einer 1:1 Bindungsstöchiometrie vor. Der Komplex *E*-**69**·**100** hat eine Bindungskonstante von $K_a = 12.000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, bei *Z*-**70**·**100** beträgt $K_a = 2.300\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Durch theoretische Berechnungen wurde die Bindung des Gastes mit den Pinzetten ausführlich untersucht. In Lösung wurde erfolgreich ein antiorthogonales Schalten beider Pinzetten und daraus resultierender Gastaustausch gezeigt, dabei binden abwechselnd *E*-**69** (unter Bestrahlung mit blauem Licht) und *Z*-**70** (unter Bestrahlung mit

grünem Licht) den Gast. Dieser Prozess konnte wiederholt werden und ist daher vollständig reversibel.^[7]

**Teil A - Mechanistische Studien zur Photochemie von
Hemithioindigo**

1 Einleitung

1.1 Lichtabsorption

Trifft Licht mit geeigneter Wellenlänge auf Moleküle, können diese die Photonen absorbieren und die Moleküle werden in einen angeregten Zustand versetzt. Die Intensität des Lichts (I_0) wird beim Durchgang absorbierender Moleküle entlang einer Wegstrecke d geschwächt. Die transmittierte Intensität I des Lichts ist abhängig von dem substanzspezifischen Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration der Probe c und der Weglänge d . Das *Lambert-Beersche Gesetz* beschreibt die Abnahme der Intensität:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c d} = 10^{-Abs} \quad \text{Formel 1}$$

Aus Formel 1 kann die Absorption Abs berechnet werden:

$$Abs = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Formel 2}$$

Formel 2 wird als *Lambert-Beersches Gesetz* bezeichnet. Die Absorption erfolgt aus dem niedrigsten vibronischen Niveau des Grundzustandes (Schwingungsgrundzustand) in einen angeregten Zustand, in Abbildung 2 ist eine schematische Darstellung der Absorption und Emission dargestellt. Die Energie E der Photonen der Frequenz ν oder Wellenlänge λ kann mit Formel 3 berechnet werden,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Formel 3}$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) und c die Lichtgeschwindigkeit ($2,9979 \cdot 10^8$ m s⁻¹) ist.

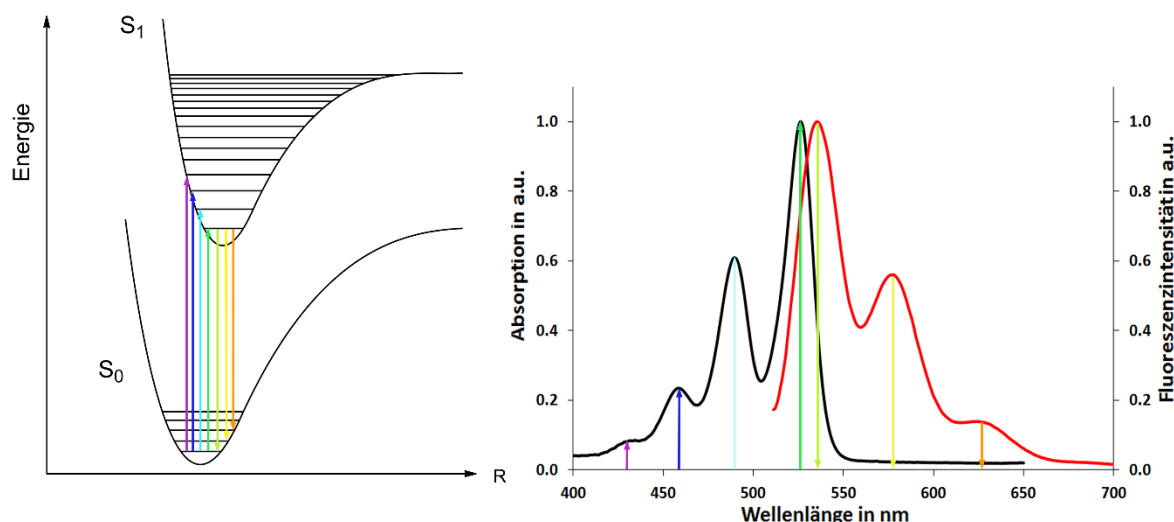


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Absorption und Emission am Beispiel des Farbstoffs S-13. Links sind der Grundzustand S_0 und der angeregte Zustand S_1 dargestellt. Die Pfeile entsprechen den Anregungen vom Grundzustand (Schwingungsgrundzustand) in unterschiedliche Schwingungszustände im angeregten Zustand. Die unterschiedlichen Anregungen sind im Absorptionsspektrum wieder zu finden, rechts im Bild (schwarze Linie). Die farbigen Pfeile stellen dabei die Energien der Photonen dar. Emissionen entstehen aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 zurück in den S_0 Grundzustand. Diese Übergänge sind im Fluoreszenzspektrum mit der Schwingungsfeinstruktur abgebildet (rechts im Bild, rote Linie). Die Schwingungsfeinstruktur ist hier stark ausgeprägt, da das S-13 ein starres Molekül ist. Unterschiedliche Intensitäten in den Absorptions- und Emissionsspektren sind aufgrund der Wahrscheinlichkeiten der Übergänge determiniert (siehe unten).

Moleküle erscheinen für das menschliche Auge dann farbig, wenn sichtbares Licht absorbiert wird. Bei der Anregung organischer Verbindungen werden Photonen absorbiert und bestimmte Prozesse ausgelöst. Verschiedene Elektronenübergänge sind möglich wie $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \sigma^*$.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Übergänge treten bei gesättigten Kohlenstoffen auf, $n \rightarrow \sigma^*$ Übergänge bei gesättigten Molekülen mit Heteroatomen. Wenn freie Elektronenpaare vorhanden sind, sind $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge möglich. Diese Übergänge haben oft schwache Intensitäten, jedoch längerwellige Absorptionen als $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge, wie es zum Beispiel im Azobenzol zu beobachten ist (Kapitel 1.4.2, Abbildung 11). $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge sind bei Molekülen zu finden, bei denen π -Elektronen vorhanden sind. Diese Übergänge besitzen hohe Intensitäten und treten z.B. bei Hemithioindigos (HTIs) auf. Bei der Anregung wird ein Elektron vom HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) in das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) angeregt. Die Energiedifferenz ist indirekt proportional zur Absorptionswellenlänge. Je größer das konjugierte System ist, desto geringer ist der HOMO-LUMO Abstand und umso langwelliger (bathochrom) ist somit die Verschiebung der Absorption. Auxochrome Substituenten (Elektronendonoren) bewirken an einem Chromophor eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande und eine Erhöhung der Extinktionskoeffizienten. Wenn zudem noch antiauxochrome Substituenten (Elektronenakzeptoren) in Donor-konjugierten Positionen eingeführt

werden, entsteht durch das Donor-Akzeptor-System eine Verstärkung dieser Effekte. Sterische Effekte wie eine Verdrillung des Moleküls können zu verminderter Konjugation des π -Systems führen und somit zu einer hypsochromen (kurzwelligen) Verschiebung der Absorptionsbande und einer Verringerung der Extinktionskoeffizienten.

In Abbildung 2 sind die erlaubten Absorptionen aus dem Schwingungsgrundzustand (S_0) in verschiedene Schwingungszustände des angeregten Zustandes (S_1) dargestellt. Durch spontane Emission kann die Energie wieder abgegeben werden und die Moleküle gelangen zurück in den Grundzustand. Emission ist dabei aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes (S_1) in verschiedene Schwingungszustände des S_0 Zustandes möglich. Das Auftreten der erlaubten Übergänge korrespondiert mit der Schwingungsfeinstruktur der Absorptions- und Emissionsspektren. In dem Absorptions- und Emissionsspektrum in Abbildung 2 ist die Schwingungsfeinstruktur gezeigt. Diese ist vor allem bei starren Molekülen wie dem Perylen-Farbstoff S-13 (Abbildung 2) oder in unpolaren Lösungsmitteln sichtbar. Meist ist jedoch die Feinstruktur so verbreitert, dass nur eine breite Absorptionsbande sichtbar ist. Eine Anregung von Rotationszuständen ist in Lösung nicht möglich.

Sowohl bei Anregung durch Licht als auch bei Emission gelten Auswahlregeln, die Auskunft darüber geben ob ein Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen möglich ist. Der Gesamtspin S bzw. die Multiplizität M darf sich bei einem Übergang nicht ändern, es gilt $M = 2S + 1$. Ein Singulettzustand ($S = 0, M = 1$) kann daher nicht in einen Triplettzustand ($S = 1, M = 3$) übergehen. Auch Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität sind verboten (Symmetrie-Verbot). Jedoch gibt es Ausnahmen, sowohl bei den Übergängen vom Singulett- in den Triplettzustand als auch bei symmetrieverbotenen Übergängen.

Trifft ein Photon auf ein Molekül, welches dieses absorbiert, dann findet innerhalb von 10^{-15} s ein strahlungsgekoppelter Wechsel zwischen zwei Potentialflächen statt.^[8] Die Konfiguration der Kerne bleibt unverändert, da die Anregung in einen S_N ($N = 1, 2, \dots$) elektronischen Zustand etwa 10^3 bis 10^4 mal schneller abläuft als die Änderung der Kernanordnung (Franck-Condon-Prinzip). Die Kernanordnung des angeregten Moleküls liegt im Enthalpiediagramm vertikal über der Kernanordnung des Grundzustandes, daher wird auch von einer vertikalen Anregung gesprochen. Das Franck-Condon Prinzip ist auch eine quantenmechanische Aussage über die Wahrscheinlichkeit von Übergängen zwischen verschiedenen Schwingungszuständen eines Moleküls. Diese Wahrscheinlichkeit ist am höchsten, je größer das Überlappungsprodukt der an den Übergängen beteiligten quantenchemischen Zustände ist. Das heißt, bei einer vertikalen Anregung, wie in Abbildung 3 dargestellt, darf die Schwingungswellenfunktion des angeregten Zustandes nicht null sein, wie an einem Knotenpunkt. Die Intensität eines Übergangs ist proportional zum Quadrat des Überlappintegrals.^[9]

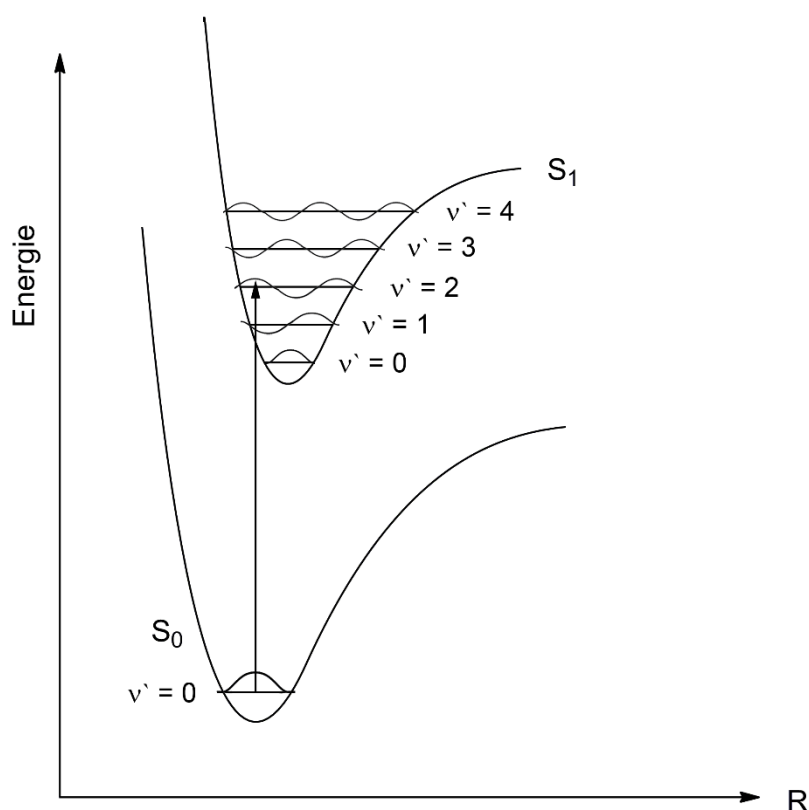


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Übergangs zwischen zwei elektronischen Zuständen am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls. Die x -Achse bezeichnet die Kernkoordinate R und die y -Achse entspricht der Energie. Hier ist der Grundzustand S_0 und der angeregte Zustand S_1 dargestellt und deren Schwingungszustände (v'). Die jeweiligen Schwingungswellenfunktionen sind in der Näherung des harmonischen Oszillators dargestellt. Der vertikale Pfeil ist proportional zur Energiedifferenz der entsprechenden Zustände. Der hier dargestellte 0-2-Übergang ($S_0; v' = 0 \rightarrow S_1; v' = 2$) hat ein hohes Überlappungsintegral und daher auch eine hohe Intensität.

1.2 Desaktivierung der elektronisch angeregten Zustände

Nach der Anregung eines Moleküls, wird dieses in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Die darauf folgenden Prozesse der Desaktivierung werden in einem Jablonski-Diagramm (Abbildung 4) dargestellt. Das Jablonski-Diagramm zeigt als Ordinate die Energie von verschiedenen möglichen angeregten Zuständen (S_0, S_1, T_1, T_2). Hier wird auf die Darstellung der tatsächlichen Kernkoordinaten und der Hyperpotentialflächen der einzelnen Zustände verzichtet. Verschiedene strahlungslose und strahlende Übergänge zwischen unterschiedlichen Elektronen- und Schwingungszuständen sind mit Pfeilen dargestellt. Erlaubte Absorptionen sind durch rote Pfeile angezeigt. Mit Licht geeigneter Frequenz kann aus dem elektronischen Grundzustand S_0 unter Spinerhalt in höhere elektronische Zustände S_N ($N = 1, 2, \dots$) angeregt werden. Absorptionen in den Triplettzustand sind aufgrund der Spinumkehr unwahrscheinlich. Innerhalb von 10^{-15} s findet eine Absorption statt, gefolgt von einer vibronischen Relaxation im Bereich von 10^{-12} s in die Nullpunktsschwingung des angeregten Zustandes.

Bei Raumtemperatur liegt das Molekül im Schwingungsgrundzustand $v' = 0$ vor (Minimum der Potentialfläche), hier führt das Molekül ausschließlich die Nullpunktsschwingung aus. Durch innere Konversion (*internal conversion*, IC, ca. 10^{-12} s) gelangen die angeregten Moleküle in den nächsttieferen elektronisch angeregten Zustand und durch anschließende vibronischen Relaxation in die Nullpunktsschwingung. Die Kaskade aus innerer Konversion und vibronischer Relaxation endet im tiefsten elektronisch angeregten Zustand (S_1) und läuft innerhalb von ca. 10^{-11} s ab. Die mittlere Dauer der inneren Konversion ist stark von den Eigenschaften der jeweiligen Moleküle abhängig.^[8]

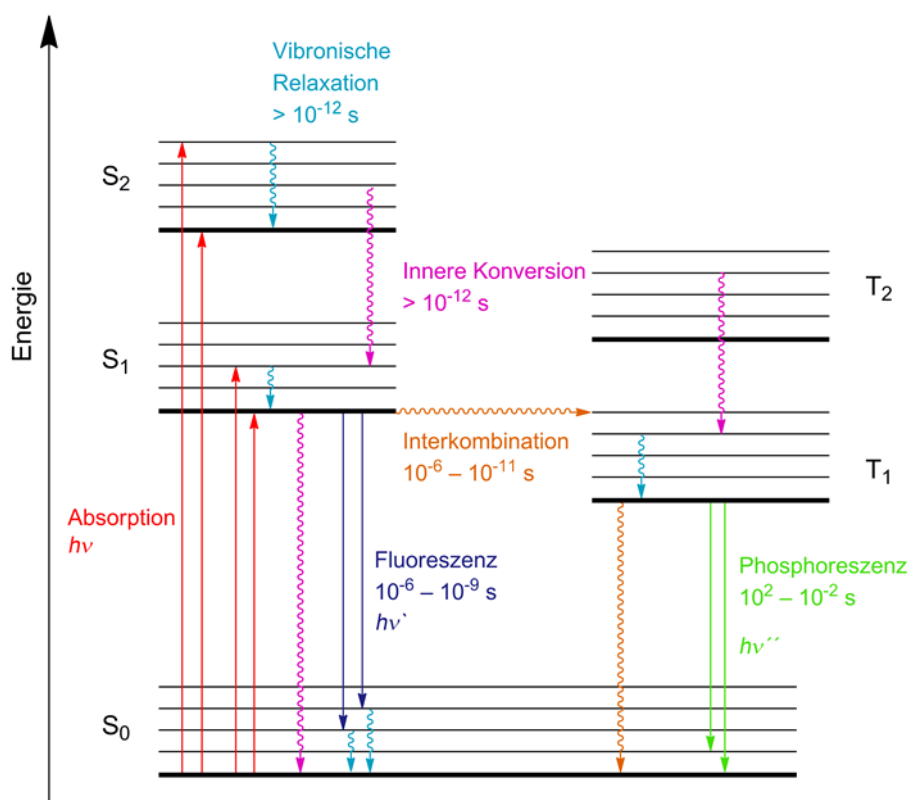


Abbildung 4: Das Jablonski-Diagramm zeigt die unterschiedlichen Energiezustände eines Moleküls. Verschiedene Übergänge sind dabei möglich. Dicke waagerechten Linien zeigen die Potentialminima der verschiedenen Zustände (S_0 , S_1 , S_2 , T_1 , T_2). Die jeweiligen Schwingungszustände sind als dünne, waagerechte Linien eingezeichnet. Rotationszuständen sind nicht dargestellt. Verschiedene Übergänge wie Absorption (rote Pfeile), Fluoreszenz (dunkelblaue Pfeile), vibronische Relaxation (hellblaue Pfeile), innere Konversion (IC, rosa Pfeile), Interkombination (ISC, orange Pfeile) und Phosphoreszenz (grüne Pfeile) sind möglich.

Die Regel von *Kasha* besagt, dass die Emission (blaue Pfeile) generell vom Schwingungsgrundzustand des S_1 Zustandes ausgeht, unabhängig der vorher angeregten Zustände durch die Absorption.^[10] Das angeregte Molekül kann aus dem Schwingungsgrundzustand des S_1 Zustandes nun die Energie in Form eines Photons abgeben (Fluoreszenz). Dadurch erreicht das Molekül einen schwingungsangeregten Zustand im S_0 Zustand, der durch vibronische Relaxation nun wieder in den Schwingungsgrundzustand

von S_0 gelangt. Ist der Abstand zwischen S_1 und S_2 Zustand so groß, dass die innere Konversion verlangsamt ist, kann die Fluoreszenz auch aus dem S_2 Zustand stattfinden, wie zum Beispiel bei Azulenen und Thioketonen.^[11-12] Die Lebensdauer eines S_1 Zustandes beträgt $10^{-6} - 10^{-9}$ s, die Dauer der eigentlichen Emission liegt bei 10^{-15} s.

Bei der Betrachtung des Jablonski-Diagramms kann die Stokes-Verschiebung erklärt werden. Fluoreszenzspektren sind im Vergleich zu den entsprechenden Absorptionsspektren zu größeren Wellenlängen verschoben (Abbildung 2). Nach einer Absorption von Licht bestimmter Frequenz (ν_1) und Wechsel in einen elektronisch angeregten Zustand erreicht das Molekül durch eine vibronische Relaxation den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes. Ferner wird aufgrund der Anregung von Molekülen ihr Dipolmoment geändert und die Lösungsmittelmoleküle orientieren sich daran neu aus, was zu einer weiteren Absenkung der Energie führt. Das dabei emittierte Licht hat eine geringere Frequenz ($\nu_2 < \nu_1$). Dieses Phänomen wurde nach seinem Entdecker *George Stokes* benannt.^[13]

Die Interkombination ist ein Prozess, bei dem durch Spinumkehr ein isoenergetischer Übergang vom angeregten Schwingungsgrundzustand S_1 in einen schwingungsangeregten Zustand T_1 stattfinden kann. Durch anschließende vibronische Relaxation gelangt das Molekül in den T_1 Schwingungsgrundzustand. Dieser Übergang ist aufgrund der veränderten Multiziplität unwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang nimmt jedoch mit zunehmender Spin-Bahn-Kopplung zu. Vom Schwingungsgrundzustand T_1 wird Energie in Form von Photonen frei (Phosphoreszenz), sodass unter abermaliger Spinumkehr das Molekül den S_0 Zustand erreicht. Anschließende vibronische Relaxation führt in den Schwingungsgrundzustand S_0 . Die Emissionsdauer liegt auch hier wieder bei 10^{-15} s, die Lebensdauer liegt bei $10^2 - 10^{-2}$ s.

Weitere Desaktivierungsvorgänge können Energie- Protonen- oder Elektronenübertragungsreaktionen sein oder Exciplex-Bildung.^[8]

1.3 Photochromie

Photochromie ist die reversible Umwandlung einer Verbindung zwischen zwei Zuständen A und B durch Licht wobei sich die Absorption ändert (Formel 4).^[14] Weitere Eigenschaften der Verbindungen wie z. B. Geometrie, Brechungsindex, Oxidations- oder Reduktionspotential können bei der Umwandlung ebenfalls verändert werden.^[15] Die Reaktion $A \rightarrow B$ kann mit Licht einer geeigneten Wellenlänge $h\nu_1$ stattfinden. Die Rückreaktion $B \rightarrow A$ findet entweder photochemisch ($h\nu_2$) oder thermisch (Δ) statt.^[16] Die häufigsten photochromen Vorgänge sind unimolekulare Reaktionen. Auch bimolekulare Systeme wie Cycloaddition und Cycloreversion sind bekannt.



A und B können unterschiedliche Energien besitzen und sind durch eine Energiebarriere getrennt. Wenn diese Barriere gering ist, ist B metastabil und kann spontan in A umgewandelt werden. Solche thermisch induzierten Systeme werden auch *T-Typen* genannt.^[17] Bistabile Systeme, die ausschließlich durch Licht umgewandelt werden können, werden als *P-Typen* bezeichnet. Durch Absorption von Photonen wird Chromophor A in höher gelegene energetische Zustände angeregt und kann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ($\phi_{A \rightarrow B}$) in B umgewandelt werden. Die Rückumwandlung von B nach A findet ähnlich statt. Die Absorptionsspektren der Chromophore geben Informationen über die Wellenlängen des Lichts, bei denen eine Umwandlung stattfinden kann.

Die Photochromie ist ein lange bekanntes Phänomen, welches schon von *Alexander dem Großen* benutzt wurde. Während seiner Herrschaft von 356 – 323 v. Chr. verwendete er photochrome Armbänder, um den Zeitpunkt eines gemeinsamen Angriffs zu koordinieren.^[18] Bis heute ist das Chromophor unbekannt. *Fritzsche* beobachtete 1867 das photochrome Verhalten von orangem Tetracen.^[19] Die reversible Reaktion zum farblosen Dimer wurde durch Sonnenlicht und Sauerstoff verursacht, die Rückreaktion verlief thermisch. In den letzten 25 Jahren entwickelte sich dieser Teil der Forschung stark. Es wurden bistabile, photoschaltbare Verbindungen für diverse Anwendungen in der Materialforschung,^[20-23] Biologie,^[24-27] und Datenspeicherung^[28-29] entwickelt.

Photochromie tritt auch in der Natur auf. Das bekannteste Beispiel ist das 11-*cis*-Retinal im menschlichen Auge, welches an das Membranprotein Rhodopsin gebunden ist. Durch Licht wird das *cis*-Retinal in eine *trans*-Konfiguration überführt. Durch diese Konformationsänderung kommt es zur Aktivierung einer Signalkaskade.^[30-33] Das Gehirn kann dadurch visuelle Eindrücke verarbeiten. Weitere Beispiele von schaltbaren Chromophoren in der Natur sind Tetrapyrrole die zum Beispiel in Phytochromobilin vorkommen oder *p*-Hydroxymethylsäure in Xanthopsinproteinen.^[34]

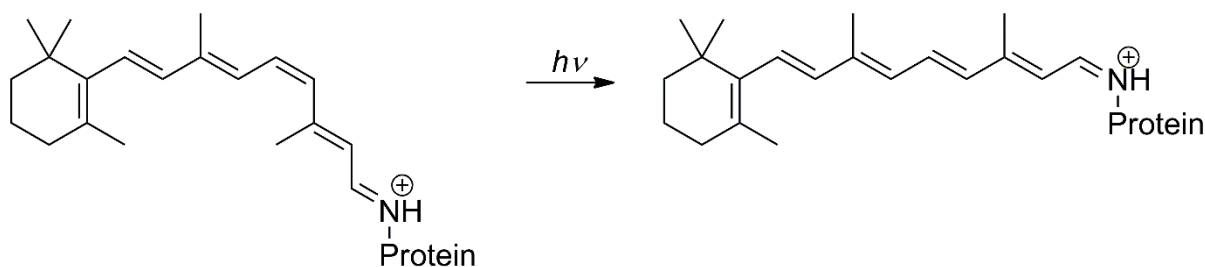


Abbildung 5: Reaktion des 11-*cis*-Retinals zum *trans*-Retinal durch Licht.

1.4 Photoschalter

Die reversible Änderung zwischen zwei oder mehreren Zuständen einer Verbindungen durch externe Impulse ist die Voraussetzung für molekulare Schalter.^[15, 35] Externe Impulse können z. B. die Änderung des pH-Wertes oder der Temperatur, Zugabe von Liganden oder Bestrahlung mit Licht sein. Der Einsatz von Licht als Impuls hat dabei entscheidende Vorteile. Räumliche und zeitliche Kontrolle über die Prozesse ist einfacher und präziser zu erreichen. Photonen können über große Distanzen sehr schnell ihr Ziel erreichen und stellen eine unlimitierte und saubere Energiequelle dar. Bei Bestrahlung mit Licht können in Photoschaltern reversible Änderungen z.B. durch pericyclische Reaktionen, Isomerisierungen oder Tautomerisierungen erfolgen.

An die Photoschalter werden hohe Anforderungen gestellt. Die Absorptionsspektren der Chromophore sollten möglichst getrennt sein, sodass die jeweiligen Zustände durch unterschiedliche Wellenlängen des eingestrahlt Lichts ansprechbar sind. Der Schaltprozess muss wiederholbar sein und sollte unempfindlich gegenüber Ausbleichen sein. Auch sollten die Quantenausbeuten hoch sein, sodass eine effektive Reaktion durchführbar ist. Die thermische Rückreaktion sollte gering sein, sodass die Zustände bistabil sind. Unerwünschte Nebenreaktionen wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz können durch kurze Reaktionsraten unterdrückt werden.

Viele verschiedene Substanzklassen mit diesen Eigenschaften sind bereits bekannt. Unterschiedliche Zustände können entweder durch eine Änderung der Geometrie (*Z/E*- oder *cis/trans*-Isomerisierung) oder durch eine Änderung der elektronischen Eigenschaften (pericyclische Reaktion) generiert werden. Bekannte Vertreter sind Spiropyrane,^[36-38] Diarylethene,^[28, 39] Fulgide^[40-41] und Fulgimide,^[42] Azobenzole,^[43-46] Stilbene^[47] und Hemithioindigos^[2, 48-50]. Die Strukturen dieser Moleküle sind in Abbildung 6 gezeigt. Die wichtigsten Photoschalter werden hier kurz vorgestellt.

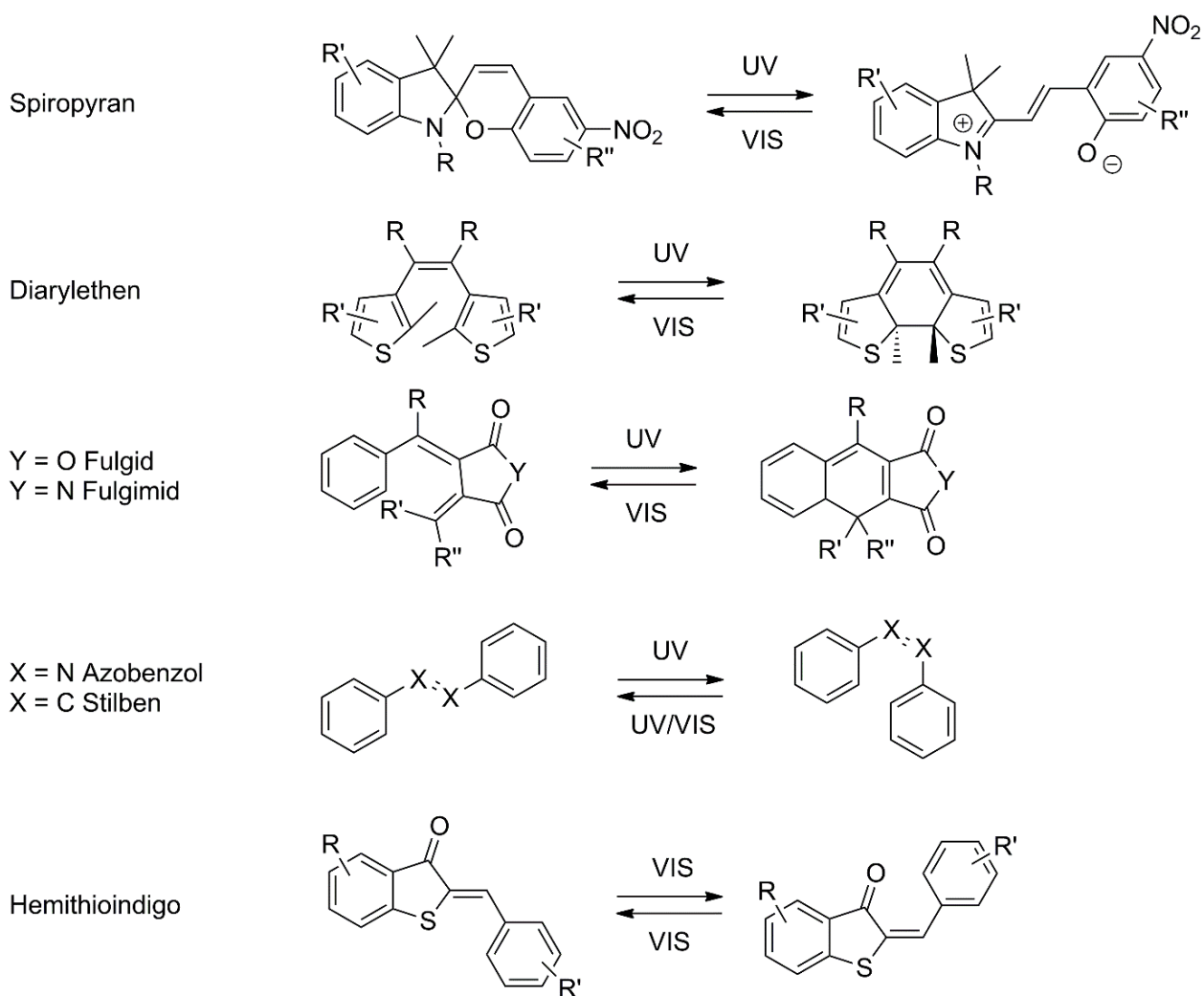


Abbildung 6: Verschiedene molekulare Schalter, die unter Lichteinstrahlung entweder eine pericyclische Reaktion durchführen (Spiropyran, Diarylethen, Fulgid, Fulgimid) oder ihre Geometrie ändern (Azobenzol, Stilben, Hemithioindigo).

1.4.1 Lichtinduzierte Pericyclische Reaktion

Pericyclische Reaktionen verlaufen über cyclische Übergangszustände, wobei Bindungsbruch und Bindungsbildung konzertiert verlaufen. Bei den meisten Reaktionen sind 6 π -Elektronen involviert, die über mehrere Atome delokalisiert sind. Beispiele sind Cycloadditionen, sigmatrope Umlagerungen oder electrocyclische Reaktionen. Spiropyrane, Diarylethene, sowie Fulgide und Fulgimide sind die bekanntesten Vertreter von Photoschaltern, die pericyclische Reaktionen eingehen.

Spiropyrane wurden seit 1970 intensiv erforscht.^[51-56] Bei Bestrahlung des farblosen Spiropyrans mit UV-Licht wird die C–O-Bindung gespalten und eine offenkettige Form, das sogenannte Merocyanin, wird gebildet. Merocyanin besitzt eine starke Absorption im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$ in EtOH).^[57] Aufgrund der zwitterionischen Form des Merocyanins zeigen die Absorptionsspektren eine starke Solvatochromie. Ein Nachteil von diesem molekularen Schalter ist die Existenz von mehreren

Isomeren zur gleichen Zeit (Abbildung 7). Da die Rückreaktion zum Spiropyran nur aus der *cis*-Konfiguration der offenkettigen Form des Merocyanins verläuft, es aber verschiedene Isomere (*cis*- und *trans*-Isomere, Merocyanin, Quinon) vorliegen, liegt die Quantenausbeute zur Bildung des Spiropyrans bei 4%.^[57] Spiropyrane sind Vertreter der *T-Typ* Chromophore. Das Spiropyran ist die stabilere Form, während Merocyanin ($\Delta G^* = 22 \text{ kcal mol}^{-1}$ in DMSO) metastabil ist.^[58] Spiropyrane können unter anderem zur Komplexierung von Metallen,^[59-60] in modifizierten Goldelektroden,^[61] organischen Transistoren^[62] und Flüssigkristallen^[63-64] verwendet werden.

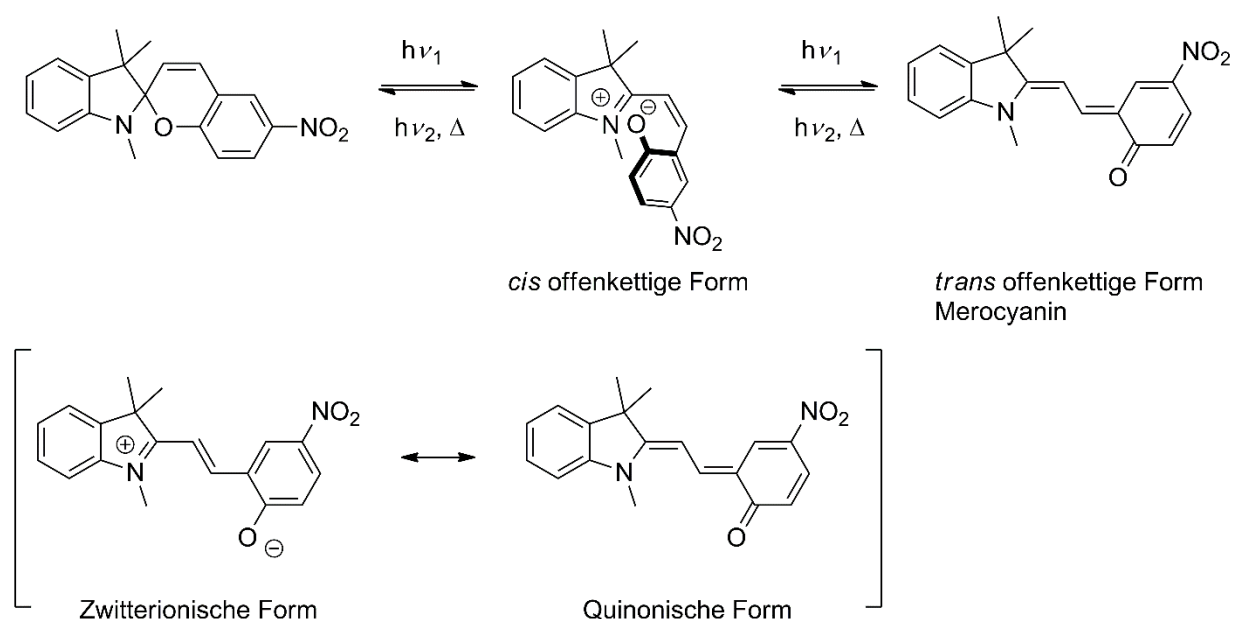


Abbildung 7: Spiropyran bildet unter Bestrahlung von UV-Licht die offenkettigen Merocyaninstrukturen (*cis* oder *trans* Isomere) aus.^[65] Mit langwelligem Licht oder thermisch kann wieder die geschlossene Form generiert werden. Merocyanin kann in unterschiedlichen isomeren Formen vorliegen (*cis* und *trans*) und liegt im Gleichgewicht mit der Quinonischen Form.

Unter Bestrahlung mit UV-Licht findet eine beeindruckende Änderung der Absorption von Diarylethenen statt (Abbildung 6). Die farblose, offene Form wird durch eine electrocyclische Reaktion in die geschlossene Form umgewandelt.^[66] Diarylethen besitzt durch die zwei heterocyclischen Fünfringe zwei verschiedene Konformere: eine parallele und antiparallele Stellung der Ringe zueinander (Abbildung 8). Da diese Reaktion nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[67] nur konrotatorisch (photochemisch) ablaufen kann, reagiert nur die antiparallele Anordnung der Fünfringe zur geschlossenen Form.^[28] Die Quantenausbeute der Zyklisierung beträgt 20 – 59%, abhängig von den Substituenten.^[68-69] Die Ringöffnung läuft nur durch Bestrahlung mit langwelligem Licht ($> 500 \text{ nm}$) ab. Diese Reaktion ist sehr ineffizient, die Quantenausbeuten sind selten größer als 10%.^[28, 69-70] Diarylethene sind sehr interessante Photoschalter aufgrund ihres geringen Ausbleichens unter

Bestrahlung mit Licht und ihrer hohen Bistabilität.^[28, 68, 70-71] Diarylethene fallen daher in die Klasse der *P-Typ* Chromophore. Anwendungen finden sich unter anderem in elektronischen Bauteilen,^[72] innerhalb von Polymeren^[73-74] und optischen Displays.^[75-76]

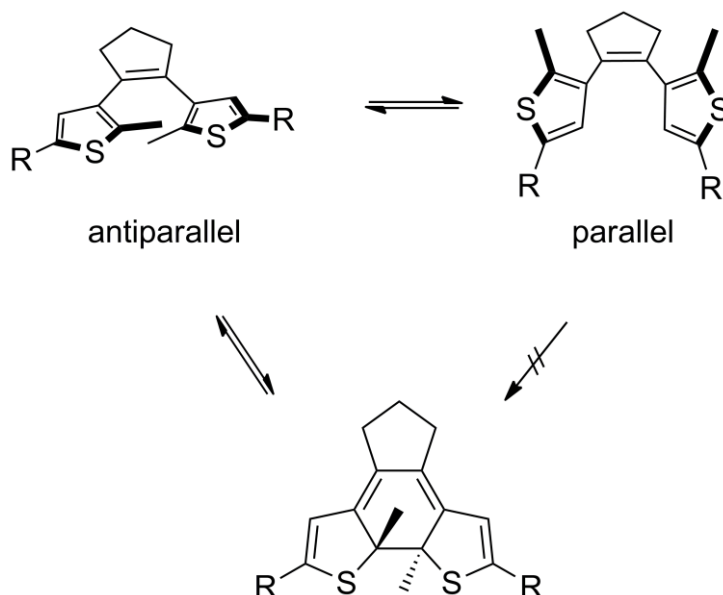


Abbildung 8: Antiparallele und parallele Anordnung der heterocyclischen Fünfringe der Diarylethene. Nur die antiparallele Konformation reagiert zur geschlossenen Form unter Lichteinstrahlung.^[28]

Weitere Photoschalter, die ihre Photochromie durch eine elektrozyklischen Reaktion verändern, sind die Fulgide (Abbildung 9, X = O) und Fulgimide (Abbildung 9, X = NR). *Stobbe* entdeckte Anfang des 20. Jahrhunderts den Farbwechsel der Anhydride der Bernsteinsäurederivate.^[77-79] Das 1,3,5-Hexatriensystem innerhalb von Fulgiden ist für die Photochromie verantwortlich und isomerisiert mit UV-Licht zum *E*-Isomer. Nur dieses *E*-Isomer kann in einer 6π -Elektrozycloisierung die geschlossene Form bilden (Abbildung 9).^[40] Dadurch ist die Effizienz der photochromen Reaktion vermindert. Das *Z*- und *E*-Isomer sind farblos, die geschlossene Form weist eine intensive Färbung auf und die Absorptionen sind deutlich separiert.^[40] Die Absorptionsmaxima der geschlossenen Form können je nach Arylsubstituent (Phenyl, Thienyl, Furyl, Indolyl) stark variieren und liegen zwischen 470 nm und 670 nm.^[40, 80-84] Abhängig von den Substituenten verändern sich die Quantenausbeuten der Reaktionen. Der elektrozyklische Ringschluss ($\phi = 12 - 57\%$) ist oftmals eine effizientere Reaktion als die Ringöffnung ($\phi = 6 - 28\%$).^[85-87] Fulgimide besitzen ähnliche Eigenschaften wie Fulgide.^[88-89] Die photophysikalischen Eigenschaften der Fulgimide werden durch verschiedene Substituenten wenig beeinflusst.^[40]

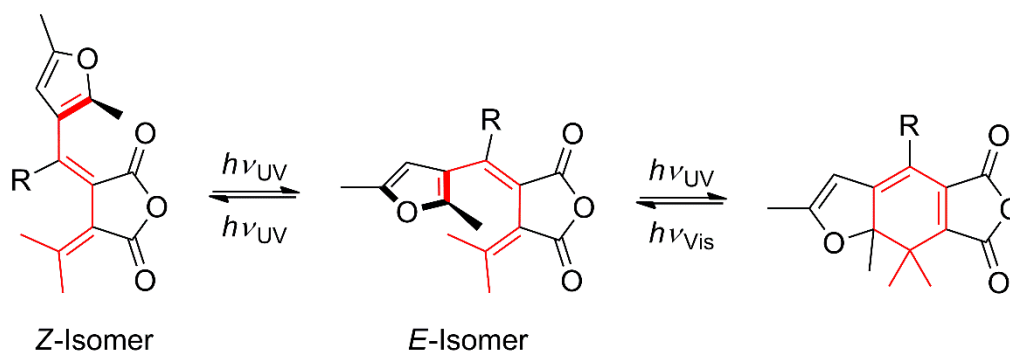


Abbildung 9: Fulgide $X = O$ ($R \neq H$) sowie Fulgimide $X = NR$ können durch UV-Licht isomerisieren. Neben Furyl-,^[83] wie hier gezeigt können weitere aromatische Reste z. B. auch Phenyl-^[81], Thiophen-^[82] oder Indolylfulgide^[84] sein.^[40] Nur das *E*-Isomer kann einen Ringschluss unterlaufen. Das 1,3,5-Hexatriensystem ist rot markiert.

Sowohl die elektrozyklische Reaktion als auch die Ringöffnung der Fulgide und Fulgimide laufen nach den Regeln von Woodward-Hoffmann konrotatorisch ab.^[67] Die thermische Stabilität ist abhängig von den Substituenten. *Heller* synthetisierte bistabile Vertreter, die somit der Klasse des *P-Typs* zugeordnet werden.^[83] Dabei verhindern sterisch anspruchsvollen Gruppen (Abbildung 9: $R = Me$) die thermische Ringöffnung.^[90-91] Furylfulgide werden als chemische Actinometer eingesetzt, wie zum Beispiel Aberchrome 540.^[92] Zudem werden diese oftmals als optische Speichermedien verwendet.^[93-94]

1.4.2 Photoisomerisierung

Durch Isomerisierung um eine zentrale Doppelbindung kann ein Isomer in ein anderes überführt werden. Die Konfigurationsisomere werden als *Z*- und *E*-Isomer oder *cis*- und *trans*-Isomere bezeichnet. Die Isomerisierung kann photochemisch, thermisch oder katalytisch durchgeführt werden. Dabei ist die Energiebarriere im Grundzustand meist hoch^[17] und die thermischen Reaktionen laufen oftmals einstufig ab. Bekannte Verbindungen die Photoisomerisierungen unterlaufen sind Azobenzole (N–N-Doppelbindung) und Stilbene (C–C-Doppelbindung). Besonders Azobenzole sind sehr gut untersucht und etliche Bücher und Artikel wurden bereits über den Photoisomerisierungsmechanismus und Anwendungen publiziert.^[43, 95-96]

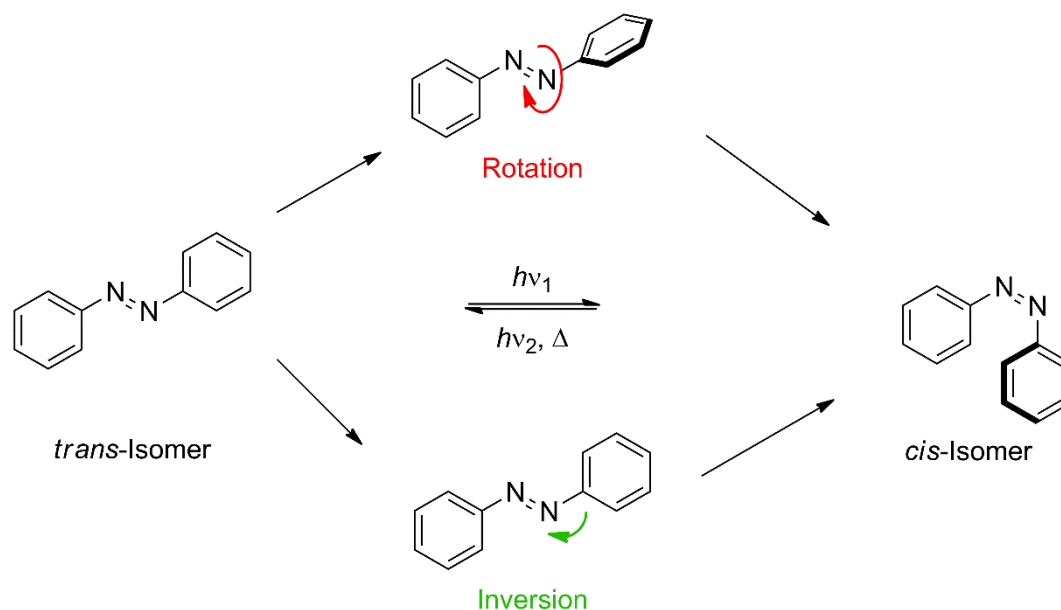


Abbildung 10: Konformationsänderung des Azobenzols vom stabilen *trans*-Isomer zum metastabilen *cis*-Isomer durch Bestrahlung mit UV-Licht. Die Rückisomerisierung läuft thermisch oder mit Licht im sichtbaren Bereich ab. Bei der *trans/cis*-Isomerisierung gibt es u.a. die Möglichkeit der Rotation oder der Inversion.

Das thermisch stabile *trans*-Azobenzol (Abbildung 10) isomerisiert zum thermisch instabilen *cis*-Isomer durch Bestrahlung mit UV-Licht. Die *cis/trans*-Isomerisierung kann mit sichtbarem Licht oder thermisch durchgeführt werden. In Abbildung 11 sind die Extinktionskoeffizienten des unsubstituierten *cis*- und *trans*-Azobenzols abgebildet. Zwei Banden sind hier vorhanden. Eine $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei ca. 440 nm sowie eine intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande von ca. 300 – 350 nm. Durch gezielte Substitution der Phenylringe können diese Banden zu längeren Wellenlängen verschoben werden und damit eine Isomerisierung mit sichtbarem Licht erreicht werden.^[97-99] Die thermische Barriere ΔG^* zwischen *trans*- und *cis*-Isomer in *n*-Heptan beträgt 25 kcal mol⁻¹.^[100] Diese ist stark abhängig vom verwendeten Lösungsmittel (Polarität und Viskosität) sowie vom Substitutionsmuster. Der Energieunterschied zwischen *trans*- und *cis*-Isomer ΔG° ist ca. 12 kcal mol⁻¹.^[101]

Der Mechanismus der Isomerisierung lässt mehrere mögliche Bewegungen zu: eine Rotation um die N–N-Doppelbindung, sowie eine planare Inversion der N–N–C Bindung (Abbildung 10). Zudem sind die konzertierte Inversion beider Phenylringe und inversionsunterstützte Rotation möglich.^[43] Theoretische Berechnungen stützen die Theorie, dass *trans*-Azobenzole entweder durch multidimensionale Bewegungen oder durch Rotation in das *cis*-Isomer überführt werden.^[43] Das *cis*-Azobenzol wird auch durch Rotation photoisomerisiert, allerdings findet die thermische Isomerisierung durch Inversion statt. Substituenten beeinflussen die Isomerisierung durch sterische und elektronische Effekte.^[102]

Die Absorptionsänderung der n- π -Banden ist aufgrund des geringen Unterschiedes der Elektronendelokalisation der zwei Isomere generell schwach. Jedoch ist die Geometrieänderung des Moleküls drastisch. Die planare *trans*-Konfiguration (ca. 9 Å Länge) kann in die kompakte *cis*-Struktur (ca. 6 Å Länge) umgewandelt werden.^[96] Diese Strukturänderung kann ausgenutzt werden um Bewegungen innerhalb eines Materials wie zum Beispiel in Kristallen auszuführen.^[103] Ikeda *et al.* nutzte die Strukturänderung des Azobenzols, welches als Bestandteil in Flüssigkristallen kovalent gebunden war. Ein dünner Film wurde aus den Flüssigkristallen durch thermische Polymerisation hergestellt. Unter Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht verbiegt sich dieses Netzwerk in eine Richtung.^[104] Durch Bestrahlung mit langwelligem Licht (>540 nm) wird der Film wieder planar. Weitere Anwendungen von Azobenzolen sind unter anderem in der Supramolekularen Chemie,^[105-106] Materialwissenschaften^[107-108] und Biologie^[109-111] möglich.

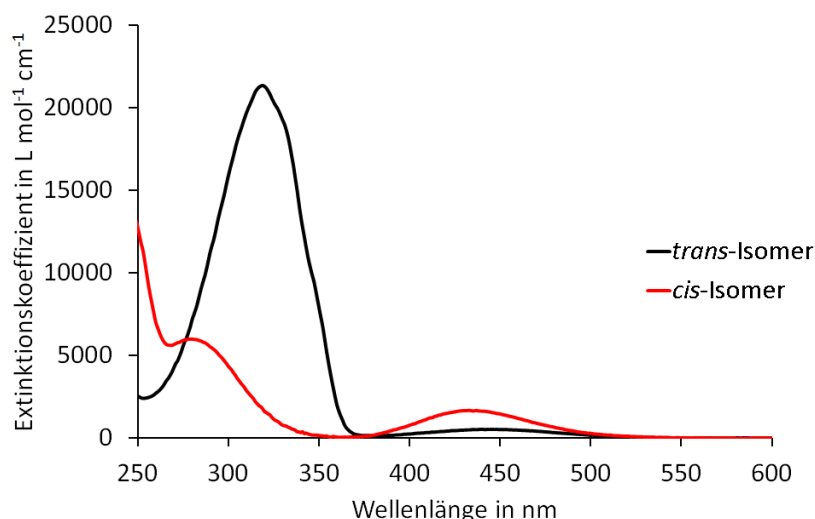


Abbildung 11: Extinktionskoeffizienten von unsubstituiertem *trans*- (schwarze Linie) und *cis*-Azobenzol (rote Linie) in CH₂Cl₂.

1.5 TICT

Lippert *et al.* entdeckte 1961 eine duale Fluoreszenz von Dimethylaminobenzonitril (DMABN) in polaren Lösungsmitteln.^[112] Seitdem wird die molekulare Ursache in der Literatur diskutiert.^[113-116] Das Molekül besteht aus einem Donor (Dimethylaminogruppe) sowie einem Akzeptor (Cyanogruppe). Beide sind durch eine C–C-Einfachbindung an einem Benzolring substituiert. Dadurch sind die Freiheitsgrade stark eingeschränkt, eine Drehung kann nur um die Dimethylamino- oder Cyanogruppe stattfinden. Das Auftreten der zwei Fluoreszenzbanden hängt stark von Temperatur und Lösungsmittel ab.^[113] Daher wurde postuliert, dass zwei Minima auf den Potentialflächen im angeregten Zustand vorhanden sein müssen, die je nach Bedingungen unterschiedlich stark populiert werden können. Die

rotverschobene Fluoreszenz wurde einem Ladungstransfer (CT, engl. *charge-transfer*) zugeordnet. Das Dipolmoment von diesem Molekül im angeregten CT-Zustand beträgt zwischen 13 – 17 D.^[114] Diesen Ergebnissen zufolge, resultiert der CT aus einem Ladungstransfer von der Aminogruppe in den Phenylring. Man spricht hierbei auch von einem intramolekularen Ladungstransfer (ICT, engl. *intramolecular charge-transfer*).

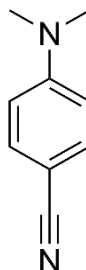


Abbildung 12: Strukturformel von Dimehtylaminobenzonitril (DMABN).

Weitere Möglichkeiten der Ursachen der dualen Fluoreszenz wurden beispielsweise von *Grabowski et al.* in Betracht gezogen und in einem ausführlichen Review diskutiert.^[114] Die von ihm vorgeschlagene Verdrehung der Dimethylgruppe aus der Ebene des Phenylrings um 90° wird gegenwärtig als am wahrscheinlichsten angesehen.^[117-119] Daher wird dieser Zustand TICT (engl. *twisted intramolecular charge transfer*) genannt.

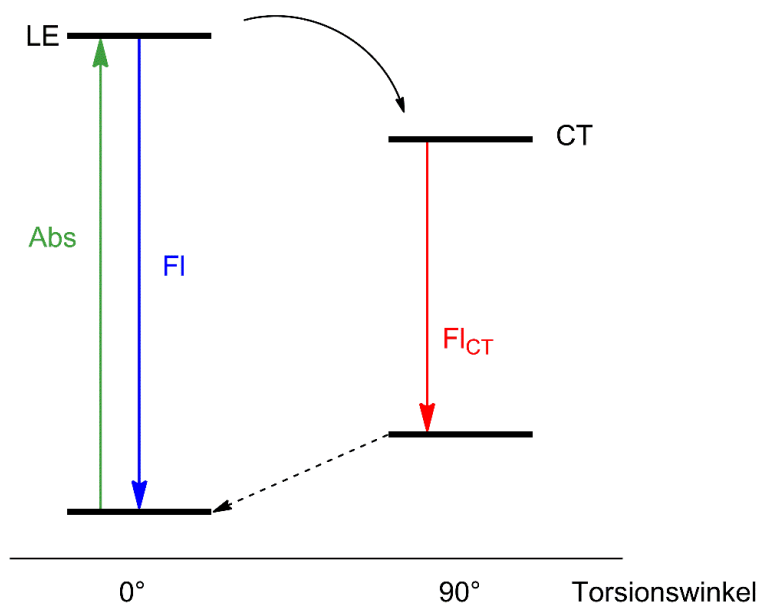


Abbildung 13: TICT Model von DMABN.^[114] Nach der Anregung von DMABN kann das Molekül in einen weiteren Zustand gelangen, in den sogenannten TICT Zustand, da es hier um 90° verdreht ist. Die Fluoreszenzbande ist dann stark rotverschoben.

Wie bereits erwähnt, treten duale Fluoreszenzen von DMABN in polaren Lösungsmitteln auf. In Abbildung 13 ist schematisch die Anregung und Emission von diesem Molekül dargestellt. Nach Anregung in einen lokal angeregten Zustand (LE), kann aus diesem Zustand das Molekül durch Fluoreszenz den Grundzustand erreichen. Eine zweite Emission erfolgt nach dem Übergang in einen Ladungstransfer-Zustand (CT) und ist durch die Anhebung des Grundzustandes meist deutlich rotverschoben.^[120] Aufgrund der Ladungstrennung wird ein großes Dipolmoment im TICT Zustandes generiert. Dieser kann nur in polaren Umgebungen gut stabilisiert werden.^[121] Die Intensität der zweiten Emission Fl_{CT} ist von der Temperatur,^[122] Polarität und Viskosität des Lösungsmittels abhängig. Der direkte Übergang vom TICT-Zustand zurück in den Grundzustand ist allerdings verboten, da dieser auf zwei senkrecht stehende π -Systeme stattfindet.^[123] Niedrige Fluoreszenzquantenausbeuten und lange Lebensdauern sind eine Folge daraus. Mit steigender Donor- und Akzeptor Stärke kann die Verschiebung der zweiten Fluoreszenz Fl_{CT} stärker beeinflusst werden als die Fluoreszenz aus dem LE.^[124-125]

Seit der Entdeckung vom TICT-Zustand in DMABN wurden viele weitere Molekülen mit diesem intramolekularen Ladungstransfer gefunden.^[126] Styrole,^[127] Stilbene^[128-130] mit Donor- und Akzeptor-Gruppen^[131] sowie *trans*-Aminostilbene^[129] können als Photoschalter sowohl um die C–C-Doppelbindung isomerisieren, als auch in polaren Lösungsmitteln einen TICT-Zustand ausbilden.^{[130-}

132]

2 Hemithioindigo

Hemithioindigos (HTIs) sind eine relativ unbekannte Klasse von Photoschaltern. 1906 synthetisierte *Friedländer* zum ersten Mal HTIs.^[133] Fast 60 Jahre später studierten *Mostoslavskii* und *Izmail'skii* die physikalischen Eigenschaften dieser Chromophore näher und erkannten die Photoisomerisierbarkeit.^[134-137] HTIs bestehen aus einem Thioindigo- und einem Stilbenfragment, die über eine zentrale C–C-Doppelbindung miteinander verknüpft sind (Abbildung 14). Sichtbares Licht führt zu einer Isomerisierung um die Doppelbindung vom stabilen *Z*-Isomer hin zum metastabilen *E*-Isomer. Bis 1977 war nicht eindeutig bekannt, welches Isomer welcher Absorptionsbande entsprach. Um dies zu klären synthetisierten *Réamonn* und *O'Sullivan* ein HTI, welches in *ortho*-Position am Stilbenfragment eine Aminogruppe besaß.^[138] Unter Bestrahlung mit UV-Licht isomerisierte der HTI zum *E*-Isomer und nur diese Konformation bildete eine Quinolinstruktur, welche isoliert und charakterisiert werden konnte.

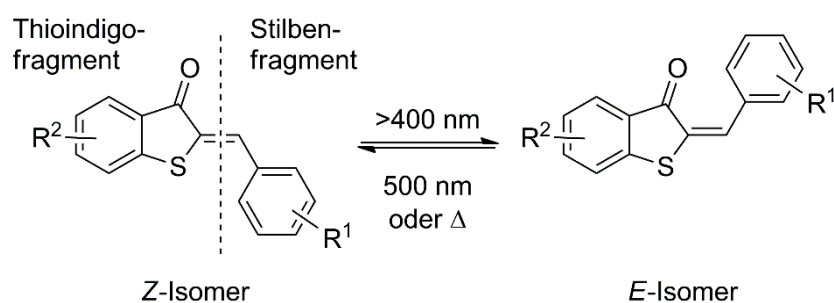


Abbildung 14: Das stabile *Z*-Isomer wird durch Bestrahlung mit Licht mit Wellenlängen >400 nm in das metastabile *E*-Isomer überführt. Die Rückisomerisierung kann mit Licht längerer Wellenlängen oder thermisch durchgeführt werden.

Die Arbeitsgruppen *Rück-Braun* und *Zinth* studierten die Reaktionen im angeregten Zustand durch Femtosekundspektroskopie.^[139-140] Die Anwendungen der HTIs sind aufgrund ihrer Unbekanntheit bisher begrenzt und sind meist in der Biologie zu finden.^[27, 141-149]

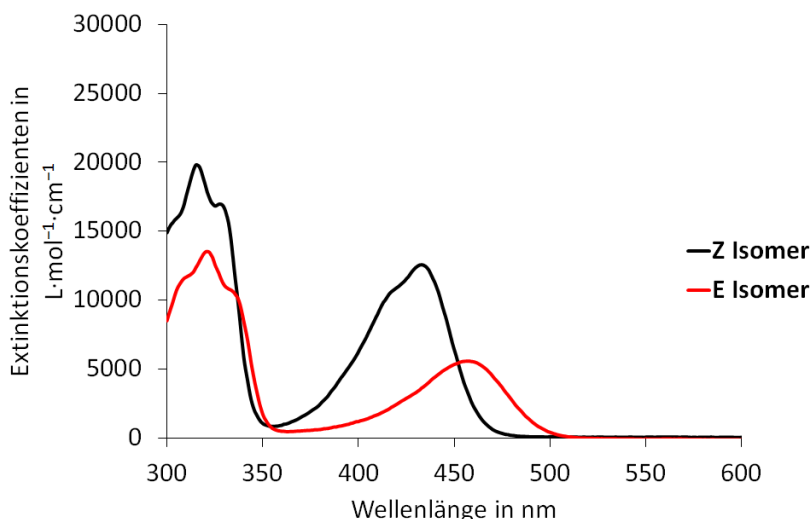


Abbildung 15: Extinktionskoeffizienten des *Z*- (schwarze Linie) und *E*-Isomers des unsubstituierten HTIs in CH_2Cl_2 . Die Absorptionsspektren von *Z*- und *E*-Isomer sind teilweise überlagert. Die Abbildung wurde der Publikation *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13984 entnommen.^[3]

Die Absorptionsspektren der *Z*- und *E*-Isomere überlappen teilweise (Abbildung 15). Die Absorption des *E*-Isomers ist bathochrom um 20 – 30 nm gegenüber dem *Z*-Isomer verschoben. Trotz dieser geringen Photochromie werden unter kontinuierlicher Bestrahlung bis zu 95% *E*-Isomer akkumuliert. HTIs besitzen hohe Extinktionskoeffizienten ($\epsilon > 20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Quantenausbeute der *Z/E*-Isomerisierung ist stark abhängig vom Substitutionsmuster und Lösungsmittel.^[3-5] Im mäßig polaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 werden Werte zwischen 9 und 23% erreicht, soweit nicht Nebenerfallswege wie z.B. TICT-Bildung auftreten (Kapitel 7.9). Die Quantenausbeuten der *E/Z*-Isomerisierung liegen oftmals niedriger (typisch sind ca. 5%).^[3] Trotz der geringen Quantenausbeuten wird das *Z*-Isomer meist vollständig durch Bestrahlung des *E*-Isomers zurückgebildet. Das liegt vor allem an der rotverschobenen Absorption des *E*-Isomers, welche nicht mehr mit der Absorption des *Z*-Isomers überlappt. Die Energiebarriere der thermischen *E/Z*-Rückisomerisierung liegt zwischen 21 – 34 kcal mol^{-1} und ist abhängig vom Substitutionsmuster. HTIs besitzen eine hohe Photostabilität unter Bestrahlung. *Ichimura et al.* zeigte die hohe Beständigkeit gegenüber Ausbleichen durch kontinuierliche Bestrahlung über mehrere tausend Zyklen in die PSS Zustände.^[49] Eine Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften ist im Kapitel 5 gegeben.

2.1 Reaktionsmodell

Durch Femtosekundenspektroskopie^[139-144] und theoretische Berechnungen^[150] konnte bereits ein Reaktionsmodell der Isomerisierung von HTIs erstellt werden. In Abbildung 16 ist eine schematische Darstellung der Reaktionswege im angeregten Zustand dargestellt.

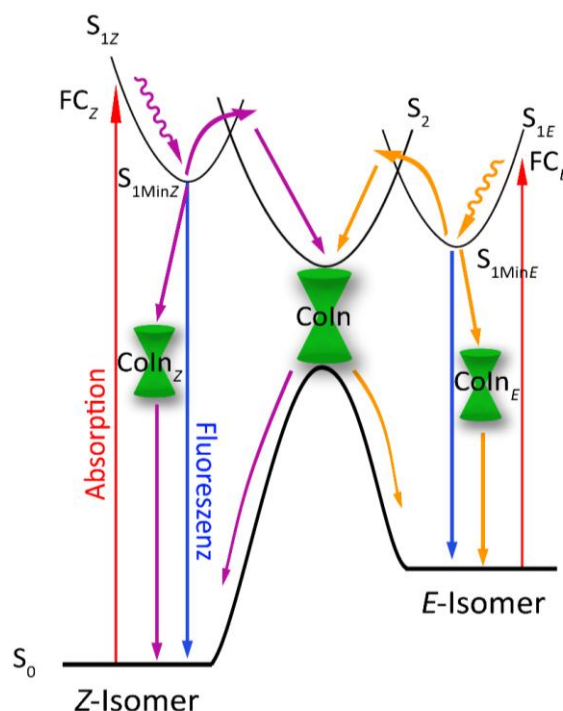


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Potentialoberflächen der angeregten Zustände der *Z*- und *E*-Isomere. Die roten Pfeile zeigen Absorptionen in den jeweiligen Franck-Condon Bereich. Blaue Pfeile entsprechen den Fluoreszenzen aus dem $S_{1\text{Min}}$. Lila und orange Pfeile zeigen jeweils die möglichen Reaktionswege des angeregten *Z*- und *E*-Isomers. Mehrere konischen Durchschneidungen (CoIn, hier als grüne Doppelkegel dargestellt) ermöglichen einen strahlungslosen Übergang vom angeregten Zustand zurück in den Grundzustand S_0 .

In Abbildung 17 sind schematisch die Wahrscheinlichkeiten der jeweiligen Reaktionswege für einen unsubstituierten HTI dargestellt, welche durch *Artur Nenov* berechnet wurden.^[151] Nach Photoanregung des *Z*-Isomers wird der Franck-Condon-Bereich (FC_Z) populierte. Aufgrund der energetischen Nähe ist sowohl eine $\pi\pi^*$ - als auch eine $n\pi^*$ -Anregung möglich. Dabei kommt es zunächst zu keiner strukturellen Änderung des Moleküls. Nach einer schnellen Relaxation (2 ps; unsubstituierter HTI **2**) gelangen 77% der Moleküle in den $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand. Die zentrale C–C-Doppelbindung ist an diesem Punkt etwas verdreht, das Molekül wird dabei vertikal zur Molekülachse polarisiert. Das Schwefel Atom des Thioindigofragments ist jetzt sehr elektronenarm, während der Carbonyl-Sauerstoff Elektronendichte erhält. Aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand kann das Molekül unterschiedliche Reaktionswege durchlaufen. Durch einen strahlenden Übergang (Fluoreszenz) kann es zurück in den Grundzustand S_0 gelangen, die Wahrscheinlichkeit ist dabei sehr gering und meist kleiner als 1%, daher wurde dieser Reaktionsweg in Abbildung 17 nicht dargestellt. Eine konische Durchschneidung ($CoIn_Z$) ermöglicht 31% der Moleküle den S_0 Zustand des *Z*-Isomers strahlungslos zu erreichen. Mit einer höheren Wahrscheinlichkeit (46%) überwindet das Molekül eine Barriere zwischen S_1 und S_2 Zustand. Die Höhe der Barriere wird durch Substituenten stark beeinflusst (siehe Kapitel 6).^[3, 139-140] Im S_2 Zustand ist das

Dipolmoment des Moleküls nochmals stark verändert. Die Polarisation verläuft nun entlang der Molekülachse. Das Stilbenfragment ist elektronenarm, das Schwefel Atom im Thioindigofragment ist neutral und der Carbonylsauerstoff besitzt eine hohe Elektronendichte. An der konischen Durchschneidung besitzt das Molekül einen biradikalischen Charakter und ist um 90° um die zentrale Doppelbindung verdreht. Der unsubstituierte HTI **2** benötigt 38 ps um aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ durch Isomerisierung in den Grundzustand zu gelangen. Das Molekül hat in der CoIn eine 50%ige Wahrscheinlichkeit zum *Z*- oder *E*-Molekül zu isomerisieren. *Artur Nenov* berechnete, dass 23% aller angeregten *Z*-Moleküle zum *E*-Isomer isomerisieren.^[151] Die Moleküle, die bei der Photoanregung in den $n\pi^*$ -Zustand angeregt wurden, gelangen durch eine Interkombination (ISC) zurück in den Grundzustand. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Pfad liegt bei 23%.

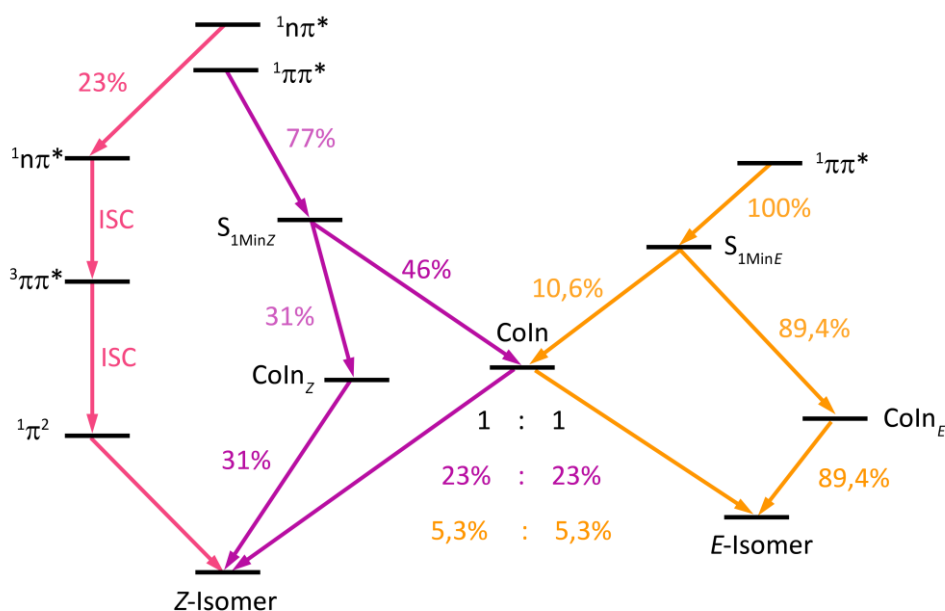


Abbildung 17: Das Ratenmodell von *Artur Nenov* zeigt die verschiedenen Reaktionswege im angeregten Zustand. Lila Pfeile zeigen die möglichen Reaktionswege des angeregten *Z*-Isomers und ihre Wahrscheinlichkeiten (*Z*/*E*-Isomerisierung, konische Durchschneidung). Orange Pfeile zeigen die möglichen Reaktionswege des angeregten *E*-Isomers und konischer Durchschneidung sowie deren Wahrscheinlichkeiten.^[151] Dabei wurden auch Tripletübergänge (rosa Pfeile) vorhergesagt.

Die *E*/*Z*-Isomerisierung läuft ähnlich ab. Nach einer Anregung in den Franck-Condon Zustand FC_E gelangen die Moleküle in das lokale Minimum $S_{1\text{MinE}}$. Die innere Konversion über einen Saum konischer Durchschneidungen CoIn_E ist hier sehr effizient und geschieht fast barriereelos ($<1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dadurch gelangen die angeregten Moleküle zurück in den Grundzustand bevor eine 90° Rotation der Doppelbindung erfolgt ist.^[3] Die Wahrscheinlichkeit für diesen Reaktionspfad liegt

bei über 89%. Die restlichen Moleküle gelangen über eine Barriere in den S_2 Zustand und somit in die konische Durchschneidung CoIn. Mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit erreichen die HTIs den *Z*- oder *E*-Grundzustand. Durch die effizienten konischen Durchschneidungen CoIn_E liegen die Isomerisierungsquantenausbeuten mit 5% sehr niedrig im Vergleich zur *Z/E*-Isomerisierung.

Substituenteneffekte haben eine entscheidende Rolle auf den Mechanismus der Isomerisierung. Die Arbeitsgruppen *Rück-Braun* und *Zinth* untersuchten den Einfluss von Substituenten sowohl am Thioindigo- als auch am Stilbenfragment.^[140] Der S_2 Zustand besitzt einen Ladungstrennungscharakter mit einer positiven Teilladung auf dem Stilbenfragment und einer negativen auf dem Thioindigofragment. Elektronenziehende Gruppen am Thioindigofragment reduzieren dessen Elektronendichte und führen somit zu Stabilisierung des S_2 Zustandes. Dadurch sinkt die Barriere zwischen S_1 und S_2 Zustand, die Isomerisierung wird schneller.^[140] Elektronendonierende Gruppen am Thioindigofragment führen im Gegensatz dazu zu einer Verlangsamung. Durch elektronenschiebende Gruppen am Stilbenfragment wird die Barriere zwischen S_1 und S_2 Zustand geringer, da die Ladungstrennung stabilisiert wird. Elektronenziehende Gruppen führen zu einer Erhöhung der Barriere und somit zu einer langsameren Isomerisierung. Die Substituenteneffekte auf die angeregten Zustände und auf die Isomerisierung wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dabei wurde ein ungewöhnliches Limit der Photoisomerisierungsraten festgestellt. Im Kapitel 6 werden diese Ergebnisse näher diskutiert.

2.2 Anwendungen von Photoschaltern

Für die Anwendungen in verschiedenen Bereichen sind hohe Anforderungen an die Photoschalter gestellt:

- hohe Extinktionen
- hohe Quantenausbeuten
- hoher Anteil an *Z*- oder *E*-Isomeren im jeweiligen PSS
- hohe thermische Stabilität der metastabilen Zustände
- geringes Ausbleichen
- schnelle Schaltvorgänge
- leichter synthetischer Zugang
- leichte chemische Funktionalisierbarkeit

HTIs bieten durch ihre photophysikalischen Eigenschaften Möglichkeiten für verschiedene Anwendungen.^[2] Besonders der Verzicht auf UV-Licht für die Isomerisierung ist in der Biologie von entscheidendem Vorteil. *Seki et al.* verwendeten die in Abbildung 18 gezeigten HTIs mit hydrophilen Gruppen um diese in Membrandoppelschichten zu integrieren.^[48] Bei Bestrahlung mit einer

Wellenlänge von 406 nm wurden innerhalb von kurzer Zeit Absorptionsänderungen erreicht. Die Länge der Kette der hydrophilen Gruppe war entscheidend für den Umsatz der *Z/E*-Isomerisierung. Mit steigender Kettenlänge sank das Schaltverhalten, was durch die Eingliederung des HTIs in die Membran erklärt werden kann. Die thermische Stabilität der HTIs beträgt hier ca. 22,4 kcal mol⁻¹.

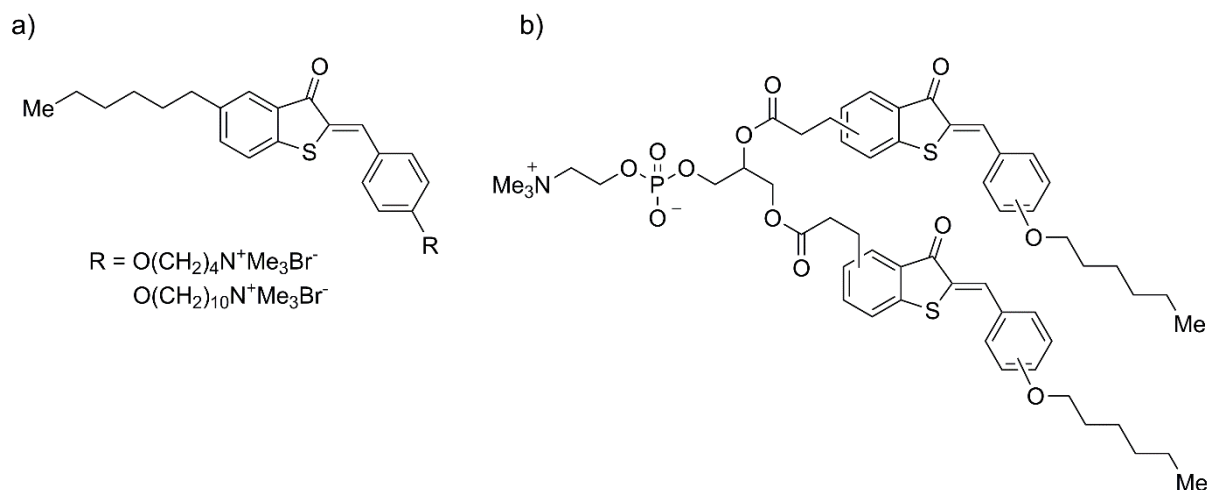


Abbildung 18: a) Die von *Seki et al.* verwendeten HTIs für den Einsatz innerhalb von Membrandoppelschichten und die (b) von *Eggers et al.* verwendeten HTIs.

Auch *Eggers et al.* verwendeten HTIs (Abbildung 18b) um diese in Phosphatidylserin Vesikel einzubauen.^[152] Die HTIs konnten erfolgreich innerhalb der Phosphatidylserinvesikel in organischen Lösungsmitteln isomerisiert werden. Durch die *Z/E*-Isomerisierung wurden die HTIs aus dem Vesikel freigegeben. Jedoch lagen die PSS Werte der *E*-Isomere zwischen 59 – 65%, deutlich unterhalb von den Werten von *Yamaguchi*.^[48] Auch die thermische Stabilität der *E*-Isomere war mit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante $k = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ geringer, was einer Halbwertszeit von 8 – 9 h entspricht. Durch den Einbau von HTIs in Membrane könnten dadurch die gezielte Regulierung von Proteinfunktionen ermöglicht werden.^[153]

2004 gelang es *Woolley* und *Rück-Braun* eine HTI basierte Aminosäure zu synthetisieren, die je nach Geometrie den Ionenstrom durch Gramicidin Kanäle verändert.^[27] Der HTI wurde mittels der Aminosäure kovalent an den Gramicidin Kanal gebunden. Durch die Dipolmomentsänderung der Isomere (*Z*-Isomer 2,8 D, *E*-Isomer 1,2 D) konnte der Ionenstrom dieser Kanäle gesteuert werden.

Des Weiteren synthetisierte *Rück-Braun* cyclische Peptide, die HTIs beinhalten (Abbildung 19).^[143-144] In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Zinth* wurden die Dynamiken der Photoisomerisierung durch Femtosekundspektroskopie untersucht. Innerhalb eines cyclischen Peptids wurde der HTI kovalent gebunden. Durch Wasserstoffbrückenbindungen bildet das Peptid eine β -Haarschleife aus. Die *Z/E*-

Isomerisierung des HTIs innerhalb des cyclischen Peptids veränderte die Sekundärstruktur des Peptids, welche durch Femtosekundenspektroskopie beobachtet wurde. Die Isomerisierung war im Vergleich zum HTI mit gleichem Substitutionsmuster verlangsamt. Bis zu 3 ns nach Isomerisierung wurden zudem noch Änderungen beobachtet, die durch die Neuordnung des Peptids und Verlust der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der β -Schleife erklärt wurden. *Gogoll et al.* dagegen waren mit früheren Studien zur Ausbildung von Sekundärstrukturen mittels HTIs innerhalb von Peptiden nicht erfolgreich.^[154-155] Dabei wurde ein HTI innerhalb einer Proteinsequenz kovalent gebunden. Durch die Isomerisierung sollte selektiv eine stabile Sekundärstruktur ausgebildet werden, mit der rigiden Struktur des HTIs war dies jedoch nicht möglich.

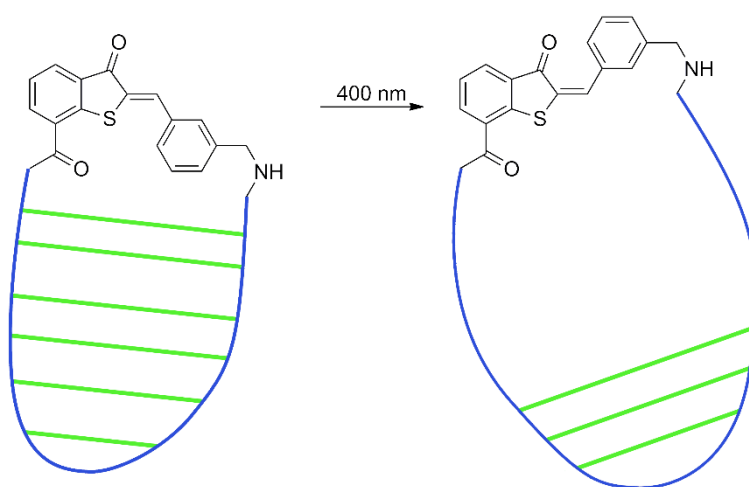


Abbildung 19: β -Schleife von Peptiden mit einem kovalent gebundenen HTI. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminosäuren sind hier schematisch durch grüne Striche dargestellt. Durch Photoisomerisierung des HTIs werden die Wasserstoffbrückenbindungen gelöst, die Struktur des Peptids ändert sich auf einer langen Zeitskala (>3 ns).

Die veränderte Geometrie durch die Isomerisierung der HTIs kann auch für die Inhibition von Proteinen ausgenutzt werden. *Rück-Braun et al.* nutzten HTIs um reversibel das Enzym Lipoxygenase zu inhibieren.^[156] Dabei blockierte nur das *E*-Isomer das Enzym, welches Entzündungen, Asthma und Arteriosklerose auslösen kann. Besonders gut ist ein photoschaltbarer Inhibitor für entzündliche Hauterkrankungen geeignet, da das sichtbare Licht selbst, welches zur Isomerisierung verwendet wird keine Hautschäden verursacht. Anschließend sollte das Protein abtransportiert werden und das *E*-Isomer sollte thermisch zum *Z*-Isomer relaxieren. Somit würde der HTI seine Funktion als Proteinhemmer verlieren. Studien dazu wurden noch nicht durchgeführt.

Tanaka et al. verwendeten HTIs außerhalb der biologischen Anwendung.^[157] Die Forschungsgruppe verwendete zwei verschiedene porphyrinbasierte Rezeptoren, die über Wasserstoffbrückenbindungen

HTIs binden können. Diese zwei Rezeptoren haben mit denen in Abbildung 20 dargestellt HTI Isomeren unterschiedliche Bindungskonstanten. Somit kann gezielt das *Z*-Isomer durch den ersten porphyrinbasierten Rezeptoren gebunden werden, während das *E*-Isomer nur durch den zweiten Rezeptor gebunden wird. Dadurch generierten die Forscher ein „catch and release“ System. Den gleichen Autoren gelang es einen weiteren supramolekularen Prozess zu steuern. Dazu wurde ein porphyrinbasierter Rezeptor verwendet, der ein HTI mit einer höheren Bindungskonstante bindet als ein *p*-Benzochinon. Durch Bestrahlung mit Licht dimerisierte der HTI und konnte daher nicht mehr durch den Rezeptor gebunden werden. Ein zweiter nachgeschalteter Prozess, die Bindung des *p*-Benzochinons wurde dadurch ermöglicht.

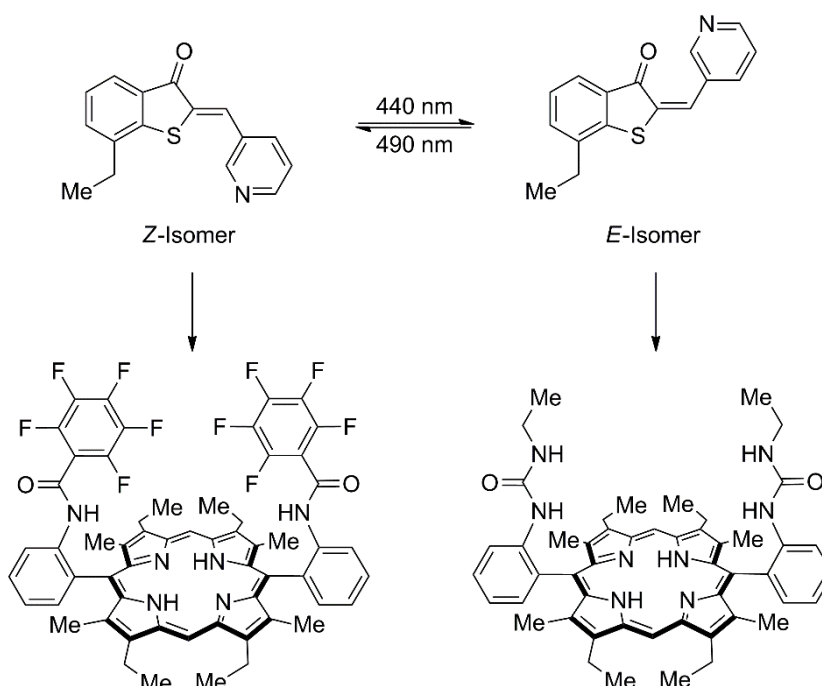


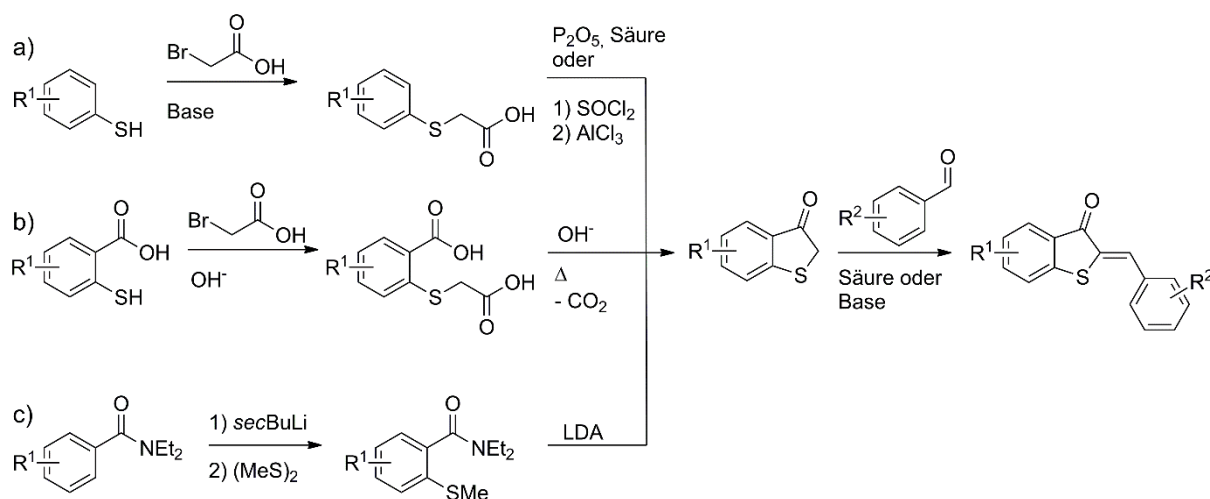
Abbildung 20: HTIs können durch Wasserstoffbrückenbindungen an porphyrinbasierte Rezeptoren binden. Dabei besitzen die *Z*- und *E*-Isomere des hier gezeigten HTIs unterschiedliche Bindungskonstanten mit den zwei Rezeptoren.

Dube und Rebek Jr. publizierten ein lichtgetriebene Kontrolle von komplexen supramolekularen Assemblierungen mit HTIs.^[158] Dafür wurden zwei molekulare Kapseln unterschiedlicher Größe synthetisiert, welche entweder einen HTI oder ein Azobenzol binden können. Durch Photoisomerisierung von HTI (mit $\lambda = 430$ nm) oder Azobenzol (mit $\lambda = 365$ nm) veränderten diese ihre Geometrie und konnten nicht mehr länger in der Kapsel gebunden werden. Weitere Gäste wie *p*-Cymol und Dibromobenzil konnten dann in den entleerten Kapseln aufgenommen werden. Je nach verwendete Wellenlänge (430 nm oder 365 nm) wurden unterschiedliche Wirt-Gast-Komplexe gebildet. Ein Erhitzen der Lösung führte wieder den Ausgangspunkt herbei.

2.3 Synthesen

Die Synthese von HTIs ist durch verschiedene Methoden möglich. Eine Übersicht wurde bereits in unserem Übersichtsartikel von 2015 gegeben.^[2] *Konieczny et al.* lieferten eine weitere Übersicht über verschiedene Synthesen von HTIs sowie eine Auflistung diverser HTI Verbindungen.^[159] Oftmals wird zuerst Benzothiophenon hergestellt, gefolgt von der Kondensation von Benzothiophenon und einem Aldehyd, welche in verschiedenen Lösungsmitteln säure- oder basenkatalysiert durchgeführt werden kann.^[49, 152, 160] Je nach Edukt können die Bedingungen unterschiedlich sein.^[149] In Schema 1 sind die geläufigsten Methoden zur Herstellung von HTIs gezeigt.

Eine weit verbreitete Methode zur Herstellung von HTIs geht von Thiophenol aus, welches in einer S_N2 Reaktion zur 2-(Phenylthio)essigsäure umgesetzt wird. Nach der Umwandlung in ein Säurechlorid erfolgt der intramolekulare Ringschluss zum Benzothiophenon über eine *Friedel-Crafts*-Acylierung mit Aluminiumchlorid (Schema 1a).^[161-162] Die Kondensation mit einem Aldehyd durch katalytischen Mengen an Säure oder Base ergibt das entsprechende HTI.

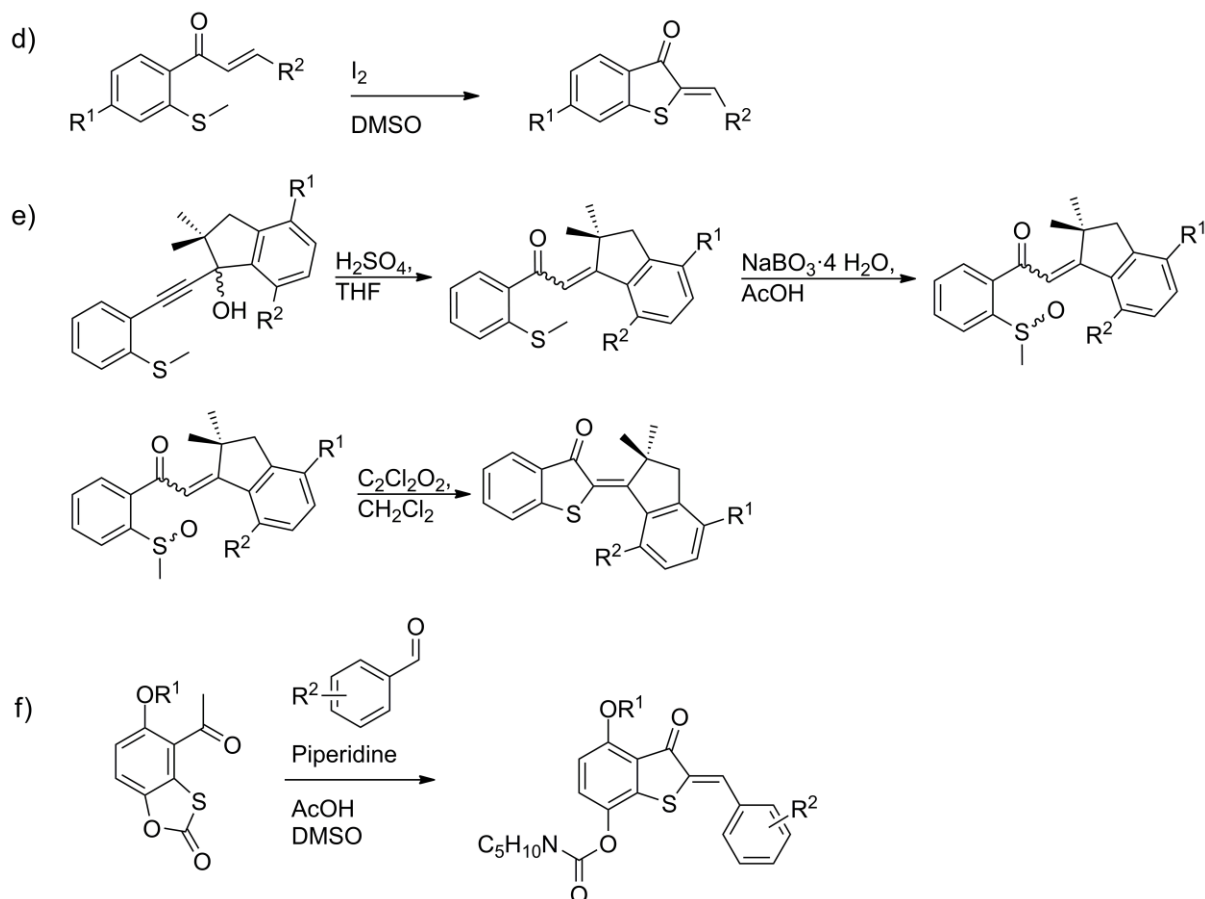


Schema 1: Verschiedene Synthesen von HTIs. (a) am häufigsten verwendete Synthese ausgehend vom Benzothiophenon.^[49, 161, 163] (b) die von *Friedländer* entwickelte Synthese.^[133] (c) Synthese von *Mukherjee et al.*^[164] ausgehend von *N,N*-Diethylbenzamid.

Friedländer beschrieb 1906 erstmals die Synthese und Eigenschaften der HTIs.^[133] Diese Synthese erfolgte ausgehend von 2-[(Carboxymethyl)thio]benzoesäure, welches nach Deprotonierung und einem intramolekularen Ringschluss CO₂ abspaltet und somit das Benzothiophenon entsteht (Schema 1b).

Mukherjee et al. publizierten einen Synthesweg bei dem eine Methylsulfanyl Gruppe durch eine *ortho*-Metallierung am *N,N*-Diethylbenzamid eingefügt wird (Schema 1c).^[164] Durch Zugabe von LDA und Aldehyd wurde der entsprechende HTI synthetisiert. Ähnlich dieser Synthese entwickelten *Cabiddu et*

al. die Herstellung von HTI ausgehend von 2-(Methylthio)benzoesäureester, welcher mit LDA zum Benzothiophenon umgesetzt wird.^[165] Ohne Aufarbeitung und durch Zugabe von Aldehyd wird der entsprechende HTI mit guten Ausbeuten gebildet (69 – 81%). Beide Synthesen können einstufig und ohne Aufarbeitung durchgeführt werden.



Schema 2: d) Wang *et al.* entwickelten eine einfache Synthese ausgehend von ungesättigten Thioestern. Durch Zugabe von Iod wird der Ringschluss zum HTI dargestellt.^[166] e) Eine neue Synthese zur Herstellung von sterisch anspruchsvollen HTIs wurde von Ludwig A. Huber *et al.* entwickelt.^[167] f) Die Synthese von Konieczny *et al.* eignet sich für HTIs, die verschiedene Substituenten am Thioindigofragment beinhalten.^[168] Das Edukt 4-Acetyl-2-oxo-benz[1,3]oxathiole wird aus Chinon dargestellt.

Wang *et al.* entwickelten eine Synthese von HTIs, welche durch einen intramolekularen Ringschluss ausgehend von ungesättigten Thioestern durch Zugabe von Iod dargestellt wird (Schema 2d).^[166] Diese Synthese eignet sich gut für sterisch anspruchsvolle HTIs. Eine weitere Synthese zur Herstellung von sterisch anspruchsvollen HTIs wurde von Ludwig A. Huber in der Arbeitsgruppe von Henry Dube entwickelt.^[167] Durch eine Addition eines lithiierten Acetylids an ein Indanon wird ein Propargylalkohol gebildet. Anschließend erfolgt eine Meyer-Schuster Umlagerung mit H₂SO₄, gefolgt von einer Oxidation des Schwefels mit Natriumperborat. Im letzten Schritt wird durch Zugabe von Oxalylchlorid

in situ das Sulfoniumchlorid gebildet, welches durch eine intramolekulare Zyklisierung den HTI bildet. In einer weiteren Synthese von *Konieczny et al.* wurde in einer einstufigen Synthese ausgehend von 4-Acetyl-2-oxo-benz[1,3]oxathiol durch Kondensation mit einem Benzaldehyd und Piperidinacetat in wasserfreiem DMSO der gewünschte HTI hergestellt (Schema 2e).^[168] Ein Vorteil dieser Reaktion ist, dass diverse Substituenten am Thioindigofragment leicht eingeführt werden können. Jedoch muss das gewünschte 4-Acetyl-2-oxo-benz[1,3]oxathiole aus Chinon hergestellt werden.^[169-170]

3 Zielsetzung

Photoschalter sind vor allem in den Anwendungsgebieten der Biologie^[171-172] und Materialwissenschaften^[103, 173-174] von großer Bedeutung. Hemithioindigos sind eine bis heute relativ unbekannte Klasse an Photoschaltern, die ihre Geometrie unter Lichteinstrahlung verändern können. HTIs besitzen entscheidende Vorteile gegenüber den meisten andern Photoschaltern, da sie mit sichtbarem Licht isomerisieren können, im Gegensatz zum bekannten Azobenzol.^[43, 46, 96] Ein Ziel dieser Arbeit sollte die Synthese von neuen HTIs mit verschiedenen Substitutionsmustern am Stilbenfragment und die Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften sein. Dabei sollten ein oder mehrere Donoren und Akzeptoren an unterschiedlichen Positionen am Stilbenfragment angebracht und der Effekt auf den Schaltprozess untersucht werden. Ferner sollte der Einfluss einer Verdrehung innerhalb des Moleküls zwischen Stilben- und Thioindigofragment durch zweifache Substitution in *ortho*-Position untersucht werden. Auch der Lösungsmiteleinfluss auf verschiedene Eigenschaften, besonders auf den Mechanismus der Isomerisierung sollte dabei betrachtet werden. Ein wichtiges Ziel für Anwendungen zum Beispiel in der Biologie sind Photoschalter mit rotverschobenen Absorptionen und gleichzeitig hohen thermischen Stabilitäten. Bis heute sind nur wenige Azobenzolderivate bekannt, die beide Eigenschaften besitzen.^[25, 97-99, 111] Daher sollten HTI Derivate synthetisiert werden, die diese Eigenschaften gleichzeitig vereinen.

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften dieser HTIs sollte durch verschiedene Techniken wie stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt werden. Durch zusätzliche Messungen des Schaltverhaltens (PSS), thermische Stabilitäten und Quantenausbeuten sollten die Eigenschaften der HTIs für spezielle Anwendungen getestet werden. Dazu sollten verschiedene Messmethoden wie die Messung von Extinktionskoeffizienten von reinem *E*-Isomer sowie Messungen für Isomerisierungs- und Fluoreszenzquantenausbeuten auf HTIs angewendet werden.

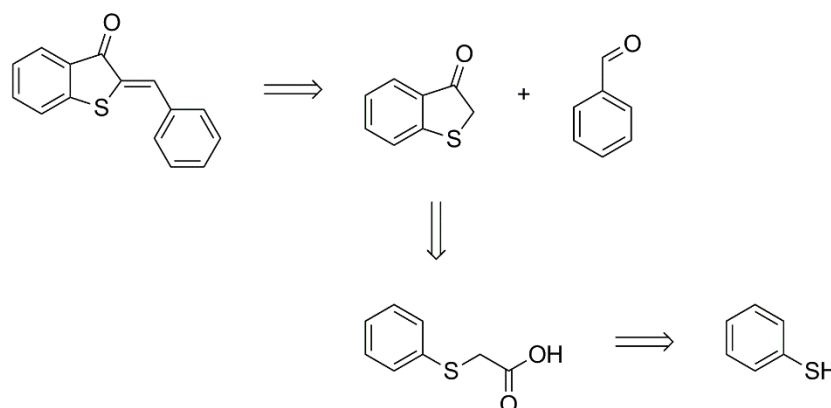
In Zusammenarbeit mit *Benjamin März, Florian Trommer, Elena Samoylova* in der Gruppe von Prof. *Wolfgang Zinth* sollten die synthetisierten HTIs durch zeitaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Aus diesen Daten sollte ein genaueres Verständnis der Reaktionswege im angeregten Zustand erlangt werden. Der Einfluss des Substitutionsmusters und des Lösungsmittels auf den Mechanismus der Isomerisierung sollte dabei näher betrachtet werden.

4 Synthesen

Im folgenden Teil der Arbeit werden die Synthesen der HTIs vorgestellt, die in Zusammenarbeit mit verschiedenen Forschungsgruppen auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht wurden. Desweiteren werden Synthesen für HTIs vorgestellt, die für spezielle Zwecke hergestellt wurden, wie z.B. die Verwendung innerhalb eines MOFs. Auch die Synthese der hergestellten Vorläufer-Aldehyde wird hier diskutiert.

4.1 Retrosynthese von Hemithioindigo

HTIs können durch Kondensation von Benzothiophenon und einem Aldehyd dargestellt (Schema 3) werden. Die Synthese von Benzothiophenon kann durch viele verschiedene Methoden erfolgen und wird im Kapitel 2.3 beschrieben. Eine Methode zur Darstellung von Benzothiophenon ist die Herstellung aus Thiophenol über 2-(Phenylthio)essigsäure.

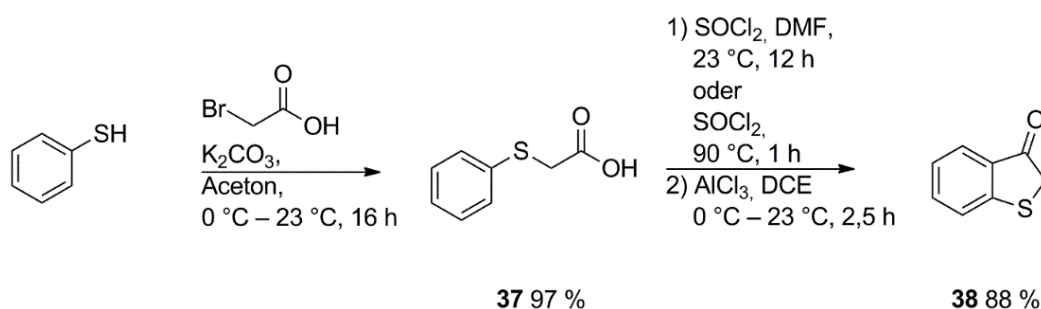


Schema 3: Retrosynthese der HTIs, die durch eine Kondensation aus Benzothiophenon und einem Aldehyd dargestellt werden könnten. Benzothiophenon wiederum könnte aus 2-(Phenylthio)essigsäure hergestellt werden, welche aus Thiophenol synthetisiert werden könnte.

4.2 Benzothiophenon

Die hier häufigste eingesetzte Synthese zur Herstellung von Benzothiophenon zum HTI erfolgt ausgehend vom Thiophenol. Dieses wurde durch eine S_N2 Reaktion mit Bromessigsäure unter basischen Bedingungen zur 2-(Phenylthio)essigsäure (**37**) in sehr guten Ausbeuten umgesetzt (Schema 4).^{[49, 161,}

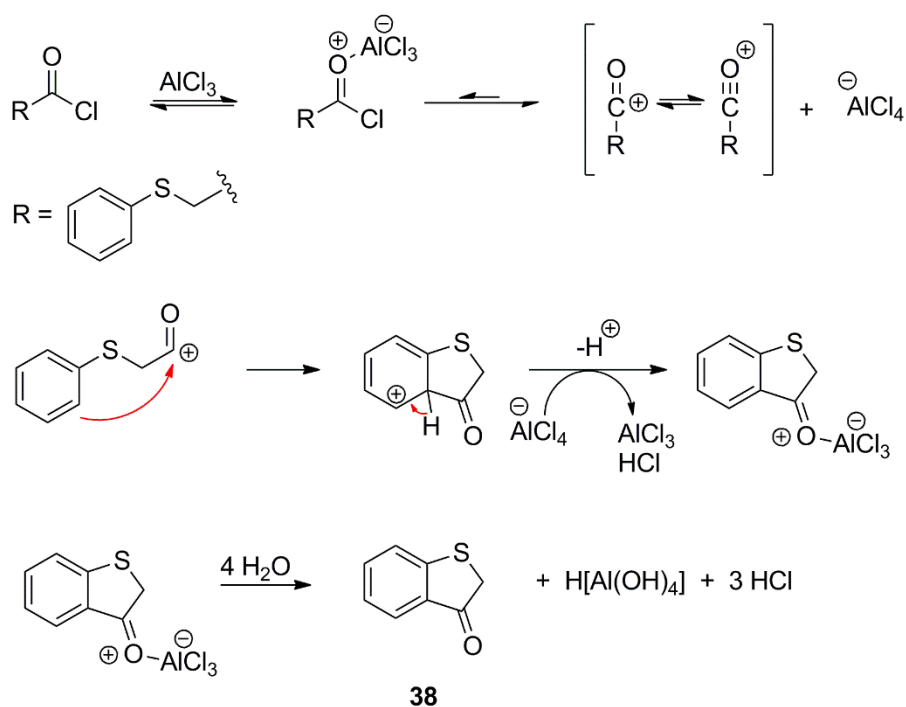
163]



Schema 4: Herstellung der 2-(Phenylthio)essigsäure **37** durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion und anschließende Friedel-Crafts-Acylierung zum Benzothiophenon **38**. Letztere erfolgt über das Säurechlorid, welches durch Thionylchlorid dargestellt wird. Zugabe von Aluminiumchlorid führt zum Benzothiophenon **38**.

2-(Phenylthio)essigsäure (**37**) wurde durch Zugabe von Thionylchlorid in ein aktives Säurechlorid überführt. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von DMF in katalytischen Mengen zu Thionylchlorid, wodurch das *Vilsmeier-Haak* Reagenz hergestellt wurde (Schema 12). Dieses kann eine Carbonsäure unter milden Bedingungen in das entsprechende Säurechlorid überführen. Bei Verwendung der unsubstituierten 2-(Phenylthio)essigsäure war die Herstellung des Säurechlorids durch das *Vilsmeier-Haak* Reagenz sehr effizient. Durch eine anschließende *Friedel-Crafts*-Acylierung wurde das Benzothiophenon (**38**) hergestellt. Das Säurechlorid wurde in Anwesenheit von AlCl_3 als Lewis-Säure in das entsprechende reaktive Acyliumion überführt (Schema 5). Dieses reagierte sofort als Elektrophil mit dem aromatischen Ring. Nach Rearomatisierung unter Protonenabgabe und anschließender wässriger Aufarbeitung wurde das Benzothiophenon (**38**) erhalten (Schema 5).

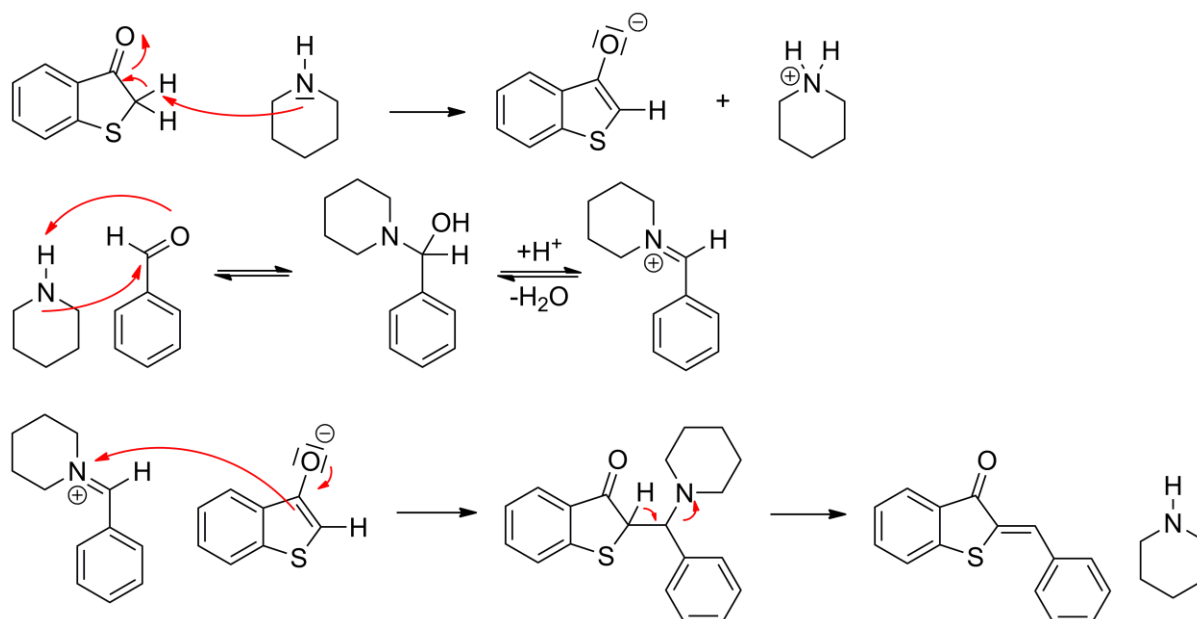
Benzothiophenon dimerisiert unter Einstrahlung von Licht sowie säuren- und basenkatalytisch zum Thioindigo, welches nach der Kondensation zum HTI schwer zu entfernen ist. Benzothiophenon wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.



Schema 5: Durch die *Friedel-Crafts*-Acylierung entsteht Benzothiophenon (**38**). Das Säurechlorid und das Aluminiumchlorid reagieren zu einem reaktiven Acyliumion, welches durch den Phenylring intramolekular angegriffen wird. Wässrige Aufarbeitung führt zum Benzothiophenon in guten Ausbeuten (88%).

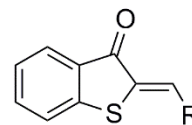
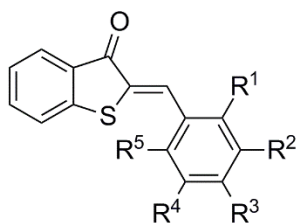
4.3 Synthese von HTIs

Die Kondensation von Benzothiophenon und einem Aldehyd wurde in allen hier durchgeführten Synthesen unter basischen Bedingungen durchgeführt. Piperidin wird dabei in katalytischen Mengen eingesetzt, welches Benzothiophenon deprotoniert (Schema 6). Das Piperidin kondensiert mit dem Aldehyd zum Iminiumion, welches anschließend vom deprotonierten Benzothiophenon angegriffen wird.^[175] Nach Abspaltung von Piperidin entsteht der HTI.

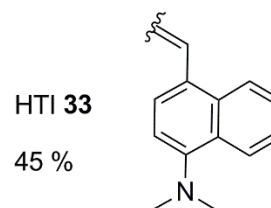
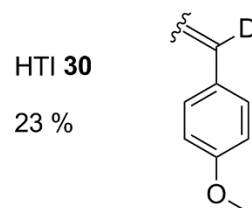
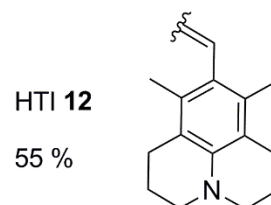
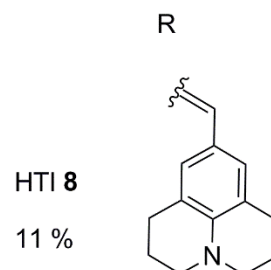


Schema 6: Kondensation von Benzothiophenon und Aldehyd mit Piperidin als Katalysator.

Die Ausbeuten der verschiedenen durchgeführten Kondensationen lagen zwischen 5 und 78%. Die Ausbeuten wurden nach der säulenchromatographischen Aufreinigung sowie Umkristallisation in Heptan anhand der eingesetzten Aldehydmenge berechnet. Die sterischen Effekte der Aldehyde spielten bei der Ausbeute nur eine untergeordnete Rolle. Aldehyde, die eine zweifache Substitution in den *ortho*-Positionen besaßen, ergaben oftmals eine höhere Ausbeute verglichen Aldehyden, die nur in *para*-Position einen Substituenten beinhalteten (Vergleich HTI **25** (R^1 , R^3 , R^4 : Me): 30%, HTI **26** (R^1 , R^5 : Me): 77%). Die Kondensation von Benzothiophenon, welches aus der kommerziell erwerblichen 2-(Phenylthio)essigsäure hergestellt wurde, erzielte mit dem entsprechenden Aldehyd höhere Ausbeuten. Überschüssiger Aldehyd kann nach der Kondensation durch Ausschütteln mit Natriumhydrogensulfid-Lösung entfernt werden oder durch Umkristallisation in Heptan, wodurch gleichzeitig auch das Nebenprodukt Thioindigo gut entfernt werden kann.



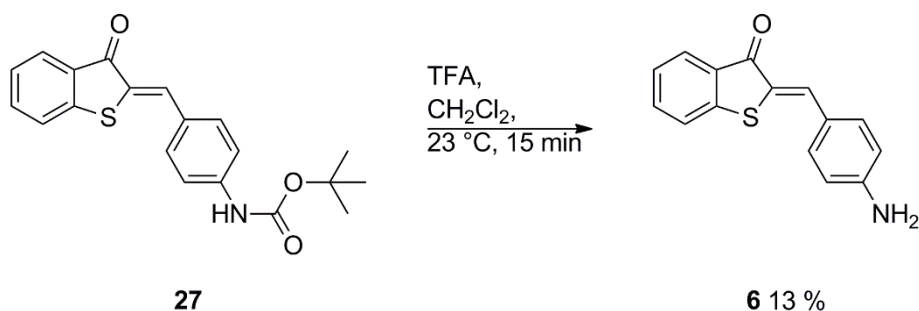
HTI	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausbeute %
1	H	H	Br	H	H	34
2	H	H	H	H	H	52
3	H	H	Me	H	H	66
4	H	H	SMe	H	H	17
5	H	H	OMe	H	H	29
6	H	H	NH ₂	H	H	69*
7	H	H	NMe ₂	H	H	13
9	OMe	H	OMe	H	H	5
10	SMe	H	SMe	H	H	5
11	Me	H	NMe ₂	H	Me	13
13	Me	H	Me	H	NMe ₂	30
14	Me	H	Me	H	Me	27
15	Me	Me	Me	Me	Me	23
16	Me	H	OMe	H	Me	42
17	OMe	H	OMe	H	OMe	43
18	OMe	H	H	H	H	21
19	OMe	H	H	H	OMe	43
20	SMe	H	H	H	SMe	22
21	NMe ₂	H	H	H	NMe ₂	21
22	Me	H	Me	H	OMe	72
23	Me	H	H	H	H	60
24	Me	H	Me	H	H	30
25	Me	H	Me	Me	H	78
26	Me	H	H	H	Me	77
27	H	H	NHBoc	H	H	95
28	H	H	NMe ₃ ⁺ I ⁻	H	H	85*
29	H	H	NCS	H	H	85*
31	H	H	OH	H	H	48
32	NMe ₂	H	H	H	H	65
34	NO ₂	H	NMe ₂	H	H	51
35	H	H	NO ₂	H	H	42
36	NO ₂	H	NO ₂	H	H	7



Schema 7: Übersicht der hergestellten HTIs. Die Ausbeuten wurden nach der Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln berechnet und beziehen sich auf die eingesetzte Aldehydmenge. Die HTIs (**6**, **28**, **29**), deren Ausbeuten mit einem * markiert wurden, wurden nicht durch Kondensation von Benzothiophenon und einem Aldehyd erhalten.

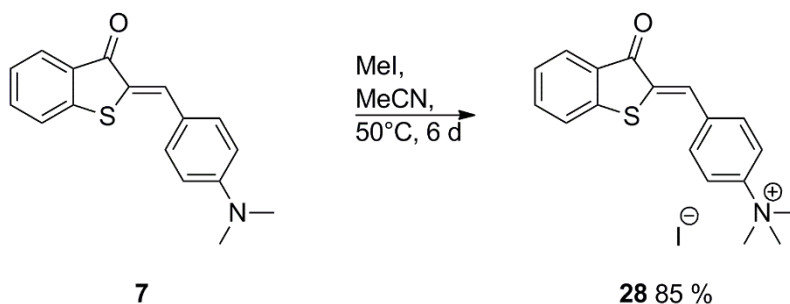
4.3.1 Derivatisierung von HTIs

Um ein HTI mit *para*-NH₂ Substituenten herzustellen, wurde erst 4-(Boc-amino)benzaldehyd mit Benzothiophenon kondensiert, da 4-Aminobenzaldehyd zu Polyazomethinen kondensiert.^[176] Die *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) Schutzgruppen am HTI **27** wurde mit TFA in CH₂Cl₂ in moderaten Ausbeuten (13%) abgespalten.^[177]



Schema 8: Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von HTI **27** in CH₂Cl₂ und TFA (1:1) lieferte in moderaten Ausbeuten HTI **6**.

HTI **28** wurde in guten Ausbeuten durch Zugabe von Methyljodid in Acetonitril erhalten. Als Lösungsmittel ist Acetonitril besser geeignet als DMSO, welches auch durch Methyljodid methyliert wird. Die positiv geladene Trimethylaminogruppe ist nicht ausreichend, um den HTI **28** in Wasser lösen zu können. In Zusammenarbeit mit Prof. Roithová von der *Charles University* in Prag, Tschechien wurde dieser HTI in die Gasphase gebracht und dort bei tiefer Temperatur photoisomerisiert (siehe Kapitel 11).

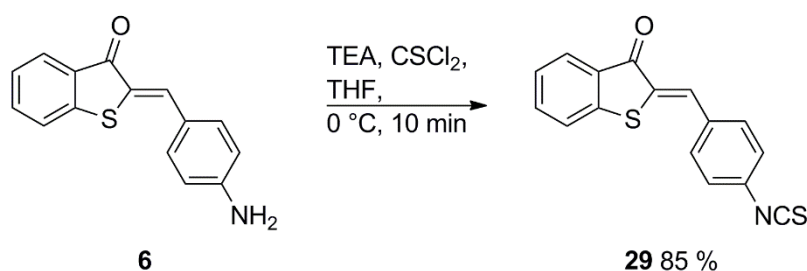


Schema 9: Darstellung von HTI **28** mit einer positiv geladenen Trimethylaminogruppe. Die Reaktion verläuft in sehr guten Ausbeuten durch Zugabe von Methyljodid in Acetonitril.

Eine Isothiocyanatgruppe in *para*-Stellung bietet diverse Möglichkeiten zur Funktionalisierung, so kann dieser HTI in die Poren von MOFs (Metall-organische Gerüste engl. *metal-organic frameworks*)

kondensiert werden. MOFs können zwei- und dreidimensionale Netzwerke mit Poren ausbilden. Diese Poren können durch Wechselwirkungen verschiedenen Gastmolekülen binden, wie zum Beispiel Gase. Die Isothiocyanatgruppe des HTIs wurde in die Pore des MOFs kondensiert, um die Adsorption durch Licht steuern zu können.^[178] Dafür wurde HTI **29** durch Zugabe der Base Triethylamin (TEA) und Thiophosgen zu HTI **6** dargestellt.

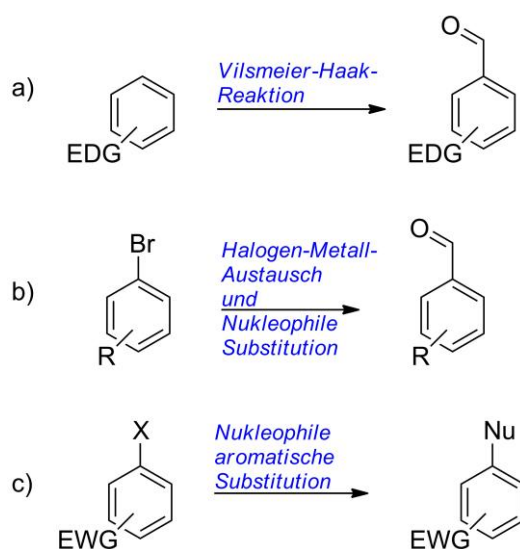
Die Kondensation des HTIs **29** in den MOF wurde von *Henrick Hintz* von der Arbeitsgruppe von *Dr. Stefan Wuttke* durchgeführt.



Schema 10: Herstellung von HTI **29** durch Zugabe von Thiophosgen und TEA (Triethylamin) als Base zur Verwendung in einem MOF.

4.4 Synthesen der Aldehyde

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aldehyde mit diversen Substitutionsmustern verwendet, deren Synthese in diesem Kapitel vorgestellt wird.

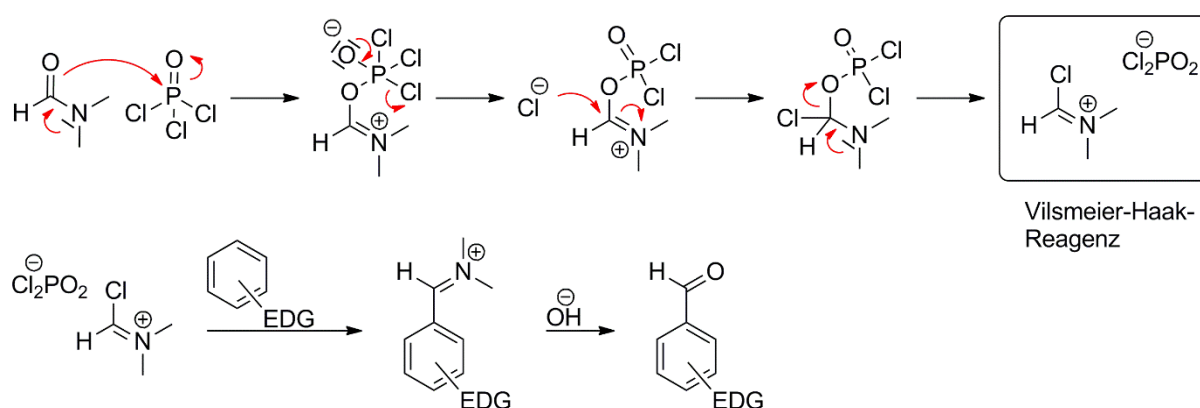


Schema 11: Verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von Aldehyden. a) Die *Vilsmeier-Haack*-Reaktion ermöglicht die Formylierung von elektronenreichen Aromaten. EDG = elektronendonierende Gruppen. b) Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Aldehyden ist ein Halogen-Metall-Austausch und anschließende Reaktion mit einem Nukleophil. c) Nukleophile aromatische Substitutionen an elektronenarmen (EWG = elektronenziehende Gruppe) Aromaten sind möglich, wenn eine gute Abgangsgruppe X vorhanden ist.

Aldehydgruppen können durch verschiedene Reaktionen eingeführt werden, zum Beispiel durch die *Vilsmeier-Haak* Formylierung von elektronenreichen Aromaten, Halogen-Metall-Austausch und anschließende Reaktion mit einem Nukleophil, oder durch eine nukleophile aromatische Substitution an elektronenarmen Aromaten (Schema 11).

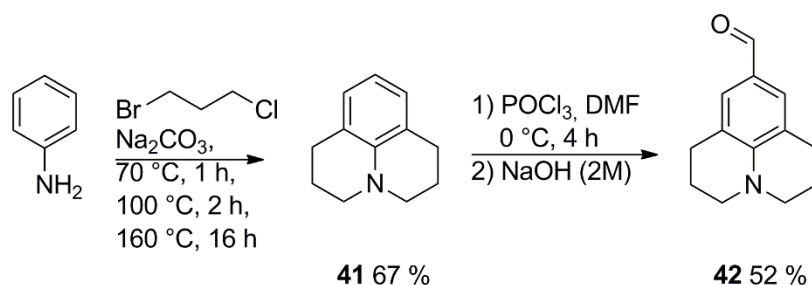
4.4.1 *Vilsmeier-Haak*-Reaktionen

Eine Formylierung ist durch Friedel-Crafts Reaktionen nicht möglich. Die *Vilsmeier-Haak*-Reaktion ist eine Möglichkeit diese Gruppen einzufügen. Dabei reagiert DMF mit einem Chlorierungsreagenz wie POCl_3 zum sogenannten *Vilsmeier-Haak*-Reagenz (Schema 12). Aufgrund des +M-Effekts der NMe_2 Gruppe ist das Iminiumion ein schwächeres Elektrophil, als zum Beispiel das Oxonium-Ion bei der Friedels-Crafts-Acylierung. Daher kann die Reaktion nur an elektronenreichen Aromaten durchgeführt werden.^[179] Die Ausbeuten der hier synthetisierten Aldehyde betragen zwischen 36 – 57%. Sterische Effekte spielen bei dieser Reaktion eine wichtige Rolle.



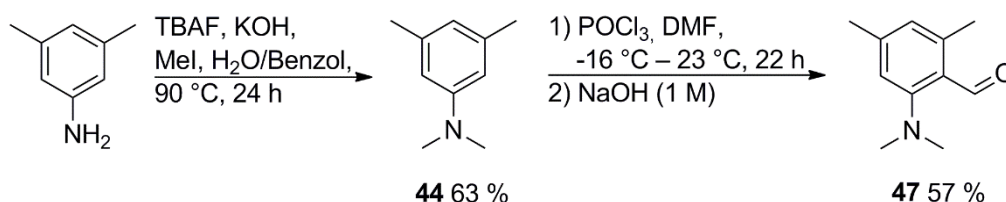
Schema 12: Mechanismus der Bildung des *Vilsmeier-Haak*-Reagenz aus DMF und POCl_3 , welches mit elektronenreichen Aromaten reagiert und nach wässriger Aufarbeitung den Aldehyd darstellt.

Zur Darstellung von Formyljulolidin (**42**) wurde Anilin mit 1-Bromo-3-chlorpropan und Natriumcarbonat zum Julolidin (**41**) umgesetzt (Schema 13).^[180] Ein nukleophiler Angriff des deprotoniertenamins an das 1-Bromo-3-chlorpropan generierte ein tertiäres Amin, welches durch eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion das Julolidin (**41**) in guten Ausbeuten lieferte. Durch die *Vilsmeier-Haak*-Reaktion mit POCl_3 und DMF wurde Formyljulolidin (**42**) in guten Ausbeuten dargestellt.^[181]



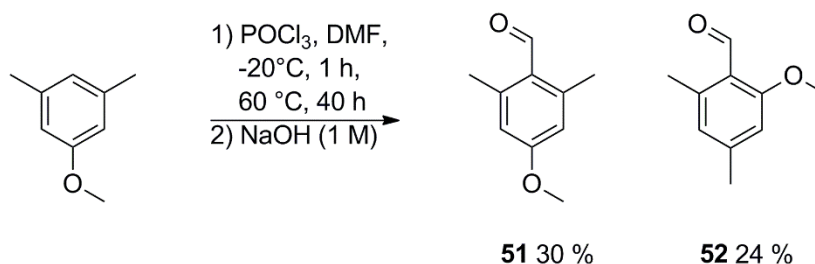
Schema 13: Synthese ausgehend von Anilin zu Julolidin (**41**). Eine anschließende *Vilsmeier-Haak*-Reaktion liefert das Formyljulolidin (**42**).

Durch zwei Substituenten in *ortho*-Position am Stilbenfragment, kann eine Verdrehung der Einfachbindung zwischen Stilben und Thioindigofragment des HTIs erzielt werden. Um die Auswirkungen der Verdrehung auf einen HTI zu untersuchen, wurde 2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzaldehyd (**47**) dargestellt. Ausgehend von 3,5-Dimethylanilin wurde mit Methyljodid die Aminogruppe methyliert.^[182] Eine *Vilsmeier-Haak*-Formylierung von *N,N*-3,5-Tetramethylanilin (**44**) lieferte nicht wie zu erwarten den 4-(Dimethylamino)-2,6-dimethylbenzaldehyd (**46**), sondern ausschließlich 2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzaldehyd (**47**) sowie zweifach formylierten Aldehyd. Der A-Wert einer NMe₂-Gruppe ist größer als der einer Methylgruppe, sodass die Annahme besteht, dass bei einer Formylierung 4-(Dimethylamino)-2,6-dimethylbenzaldehyd (**46**) entsteht. Der Grund für das hier erhaltene Substitutionsmuster könnten möglicherweise elektronische Effekte sein.



Schema 14: Nach der Methylierung der Aminogruppe zum Produkt **44**, lieferte die *Vilsmeier-Haak*-Reaktion ausschließlich 2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzaldehyd (**47**).

Dagegen führte die Formylierung von 3,5-Dimethylanisol mittels *Vilsmeier-Haak*-Reagenz nicht ausschließlich zu dem unsymmetrischen Benzaldehyd **52**, sondern auch zu dem symmetrischen **51**. Beide Aldehyde konnten durch Säulenchromatographie getrennt werden.



Schema 15: Die *Vilsmeier-Haak*-Reaktion ausgehend von 3,5-Dimethylanisol lieferte die Benzaldehyde **51** und **52**.

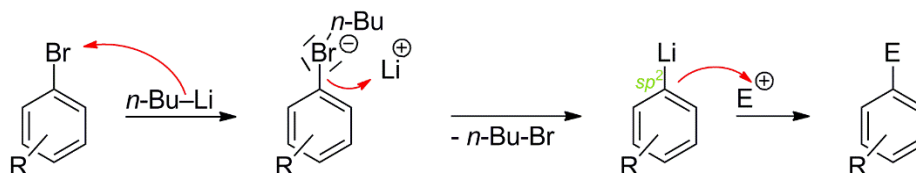
4.4.2 Halogen-Metall-Austausch

Arylmetallverbindungen Ar-M ($\text{M} = \text{Li, Mg-Hal}$) sind besser Nukleophile als die entsprechenden unsubstituierten Aromaten und reagieren daher mit vielen Elektrophilen. Diese Reaktionen ermöglichen die Darstellung unterschiedlicher Produkte, so können zum Beispiel isomerenreine Arylmetallverbindungen sowie sterisch anspruchsvolle Aldehyde dargestellt werden oder selektiv in *ortho*-Position Substituenten eingeführt werden.

4.4.2.1 Halogen-Lithium-Austausch für Aromatische Funktionalisierung

Für diese Reaktion wird als Edukt eine halogenierte Spezies verwendet, als Halogenatom können Chloride, Bromide oder Iodide dienen. Die Reaktivität steigt mit der genannten Reihenfolge. Durch Zugabe von *n*-Butyllithium wird ein Lithium-Halogen Austausch durchgeführt (Schema 16).

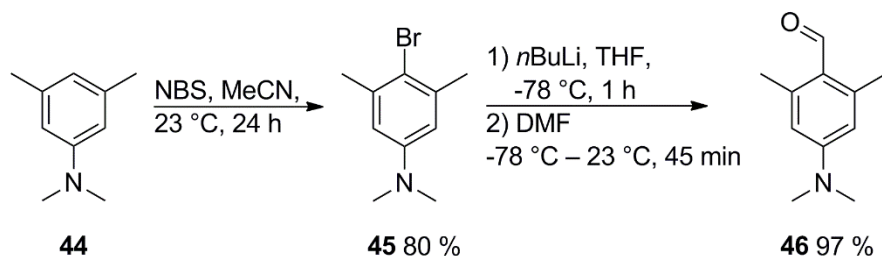
Dabei entsteht ein Lithiumsalz mit einem zweibindigem, negativ geladenem Halogen, einem sogenannten „Halogenat-Komplex“.^[179] Das Lithium-Ion wird elektrophil von der C-X Bindung angegriffen und die neu gebildete C-Li Bindung ist aufgrund der starken Elektronegativitätsdifferenz zwischen C und Li stark polarisiert. Der Kohlenstoff ist demzufolge sp^2 -hybridisiert und greift bei Zugabe das Elektrophil an.



Schema 16: Darstellung des Halogen-Lithium-Austausch und anschließender Angriff an ein Elektrophil.

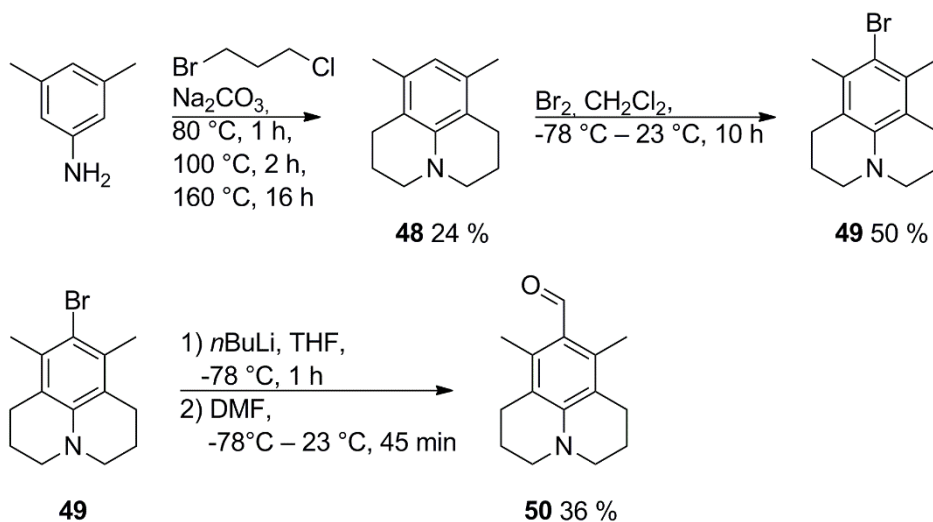
Als Elektrophile für Formylierungen sind DMF, Methylformiat, oder auch *N*-Methylformanilid weit verbreitet. Nach wässriger Aufarbeitung wird der Aldehyd erhalten.

Wie bereits in Kapitel 4.4.1 beschrieben, konnte 4-(Dimethylamino)-2,6-dimethylbenzaldehyd (**46**) nicht durch eine *Vilsmeier-Haak*-Reaktion dargestellt werden. Daher wurde *N,N*-3,5-Tetramethylanilin (**44**) mit NBS (*N*-Bromsuccinimid) bromiert^[183] und das Produkt **45** durch eine elektrophile Substitutionsreaktion mit *n*BuLi und DMF in sehr guten Ausbeuten dargestellt (Schema 17).^[184]



Schema 17: Aus **44** wird die bromierte Spezies **45** synthetisiert, die als Edukt für den Brom-Lithium Austausch und anschließende Abreaktion mit DMF dient. Das Produkt **46** wurde so in sehr guten Ausbeuten erhalten..

Ähnlich der Synthese von 9-Formyljulolidin (**42**) wurde erst 3,5-Dimethyl-4-formyljulolidin (**48**) aus 3,5-Dimethylanilin und 3-Bromo-1-chloropropan synthetisiert und durch Bromierung mit anschließender Zugabe von *n*-Butyllithium und DMF der Aldehyd **50** dargestellt (Schema 18).



Schema 18: Herstellung von **50** ausgehend von 3,5-Dimethylanilin. In moderater Ausbeute wurde **48** durch einen nukleophilen Angriff des deprotonierten Amins an das 3-Bromo-1-chloropropan und anschließender elektrophiler aromatischer Substitutionsreaktion dargestellt. Die Bromierung wurde mit elementarem Brom durchgeführt und anschließender Zugabe von *n*BuLi und DMF lieferte den Aldehyd **50**.

Die Ausbeuten von **50** sind viel geringer als bei der Herstellung des Aldehyds **42**. Bei der Synthese von 3,5-Dimethyl-4-formyljulolidin (**50**) ist das Nebenprodukt 9-Allyl-3,5-dimethyljulolidin entstanden (Abbildung 21). Daher sollte bei einer erneuten Durchführung der Reaktion die Temperaturen angepasst werden, um diese Nebenreaktion zu vermeiden. Desweiteren ist die Bromierung ineffizienter im Vergleich zu **45**. Jedoch kann wahrscheinlich auf eine Bromierung verzichtet werden und ausgehend von **48** durch eine *Vilsmeier-Haak*-Formylierung der gewünschte Aldehyd **50** erzielt werden.

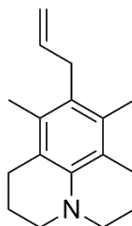
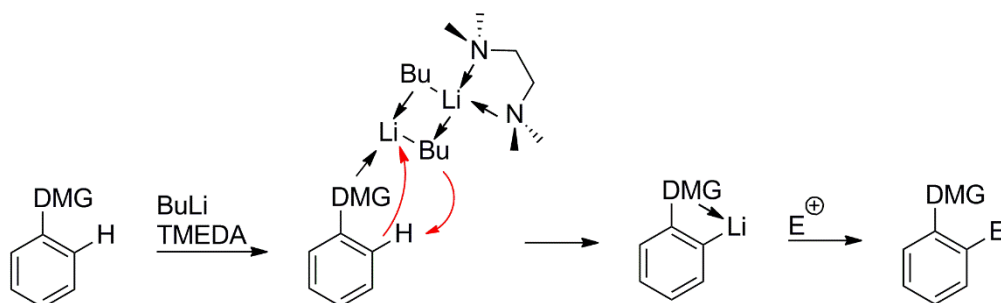


Abbildung 21: Nebenprodukt bei Herstellung von **50**.

4.4.2.2 Aldehydsynthesen über *ortho*-Lithiierung

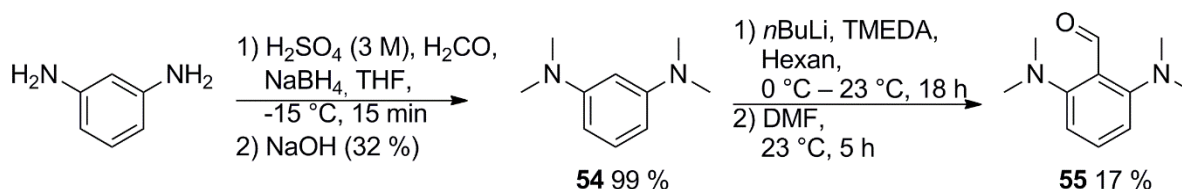
Einige Benzolderivate lassen sich in *ortho*-Position selektiv lithiieren. Bestimmte Gruppen, sogenannte dirigierende Metallierungsgruppen (DMG) komplexieren dabei das Lithiumorganyl. DMG Gruppen besitzen oftmals ein C-, N- oder O-Atom, welches an den Aromaten gebunden ist, wie z.B. Methoxygruppen, Amine, Amide, Ester, Carbamate. Zudem sind auch Fluor-Substituenten *ortho*-dirigierend.^[185] Diese Gruppen komplexieren entweder das Lithiumorganyl oder erhöhen die Acidität des Protons. Alkylolithiumverbindungen liegen im Lösungsmittel als Tetra- oder Hexamer vor. Durch Zusätze wie TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin), TEEDA (*N,N,N',N'*-Tetraethylethylendiamin) oder Verwendung koordinierender Lösungsmittel wie Diethylether oder THF werden diese unreaktiven Cluster deaggregiert.^[186-187] Die in den DMG Gruppen enthaltene Heteroatome bilden bei Zugabe von *s*- oder *n*-Buthyllithium und TMEDA einen Komplex der in Schema 19 abgebildet ist. Nach einer Deprotonierung durch das BuLi wird in einem Folgeschritt die Aryl-Lithiumverbindung gebildet. Der negativ geladene Kohlenstoff der C-Li Bindung kann anschließend ein Elektrophil angreifen. 1,3-DMG-substituierten Benzolderivaten können in verschiedenen Positionen dirigierend wirken.^[185] Allerdings ist die Position zwischen den beiden DMG-

Gruppen meist die bevorzugte. So wird *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-phenyldiamin in 2-Position metalliert und nach Zugabe von DMF entsteht 2,6-Bis(dimethylamino)benzaldehyd (**55**).



Schema 19: DMG (dirigierende Metallierungsgruppen) substituierte Aromaten, die durch Ausbildung eines Komplexes selektiv in *ortho*-Position lithiiert werden können. Anschließend kann der sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff ein Elektrophil angreifen.

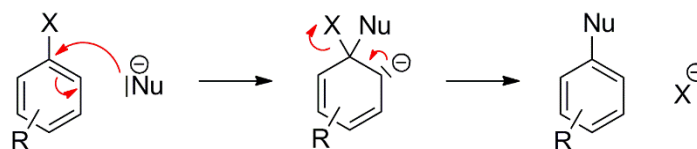
Die Darstellung von 2,6-Bis(dimethylamino)benzaldehyd (**55**) verläuft ausgehend von 1,3-Diaminobenzol über eine reduktive Aminierung zu *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-phenyldiamin (**54**) mit sehr guten Ausbeuten (Schema 20).^[188] 2,6-Bis(dimethylamino)benzaldehyd (**55**) wurde über eine *ortho*-Lithiierungsreaktion und anschließendem Abfangen mit DMF synthetisiert.^[189]



Schema 20: Herstellung von 2,6-Bis(dimethylamino)benzaldehyd (**55**) ausgehend von 1,3-Diaminobenzol. Die Dimethylaminogruppen sind hier die dirigierenden Metallierungsgruppen (DMG), die eine selektive Formylierung in *ortho*-Position ermöglichen.

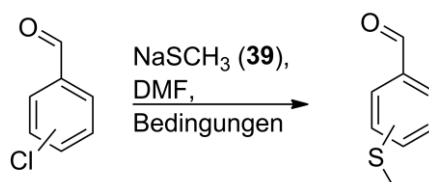
4.4.3 Nukleophile aromatische Substitution

Aromatische Verbindungen reagieren nur unter bestimmten Bedingungen mit Nukleophilen. Die Elektronendichte muss durch Substituenten mit starkem $-I$ - und $-M$ -Effekt vermindert sein, sodass ein Substituent X durch ein Nukleophil (Nu) ausgetauscht werden kann (Schema 21). Halogene, Sulfonsäuren oder Diazonium-Kationen sind geeignete Abgangsgruppen für diesen Additions-Eliminierungs-Mechanismus.



Schema 21: Nukleophile aromatische ipso-Substitution an einem substituierten Benzolderivat. Das Nukleophil (Nu) greift dabei den mit einer Abgangsgruppe substituierten Kohlenstoff an. Die Abgangsgruppe X wird abgespalten und das Produkt wird gebildet. Da diese Reaktion einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus folgt, muss das Benzolderivat durch Substituenten elektronenarm sein und X eine gute Abgangsgruppe.

Methylthiobenzaldehyde (**40**, **43**, **53**) können durch nukleophile aromatische Substitutionen in moderaten Ausbeuten hergestellt werden (Schema 22).^[190] Auch eine zweifache nukleophile aromatische Substitution ist an 2,6-Dichlorobenzaldehyd möglich. Da Natriummethanthiolat ein starkes Nukleophil ist und sehr reaktiv ist, wurde es unmittelbar vor jedem Gebrauch hergestellt.



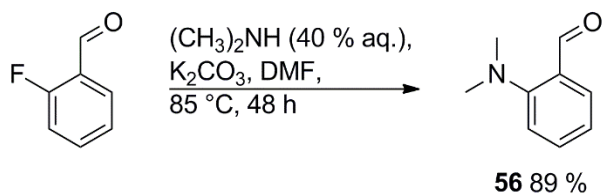
Schema 22: Nukleophile aromatische Substitution zur Herstellung von Methylthiobenzaldehyden. Das Nukleophil $^-SCH_3$ greift dabei den elektronenarmen aromatischen Ring an und Chlorid fungiert hier als Abgangsgruppe.

In Tabelle 1 sind die Bedingungen der Herstellung von **40**, **43** und **53** aufgelistet. Die Ausbeuten schwanken zwischen 22 – 65%. Die Qualität des Natriummethanthiolats ist entscheidend für die Reaktion.

Tabelle 1: Herstellung von Methylthiobenzaldehyden aus den entsprechenden chlorierten Vorläufern und $NaSCH_3$ in DMF als Lösungsmittel.

Produkt	Bedingungen	Ausbeute (%)
40	23 °C, 20 min	65
	60 °C, 60 min	
43	23 °C, 20 min	22
	70 °C, 60 min	
53	23 °C, 20 min	56
	60 °C, 60 min	

2-Dimethylaminobenzaldehyd (**56**) wurde aus 2-Fluorobenzaldehyd hergestellt.^[191] Eine nukleophile Substitution von Dimethylamin ist an elektronenarmen Aromaten in guten Ausbeuten möglich.



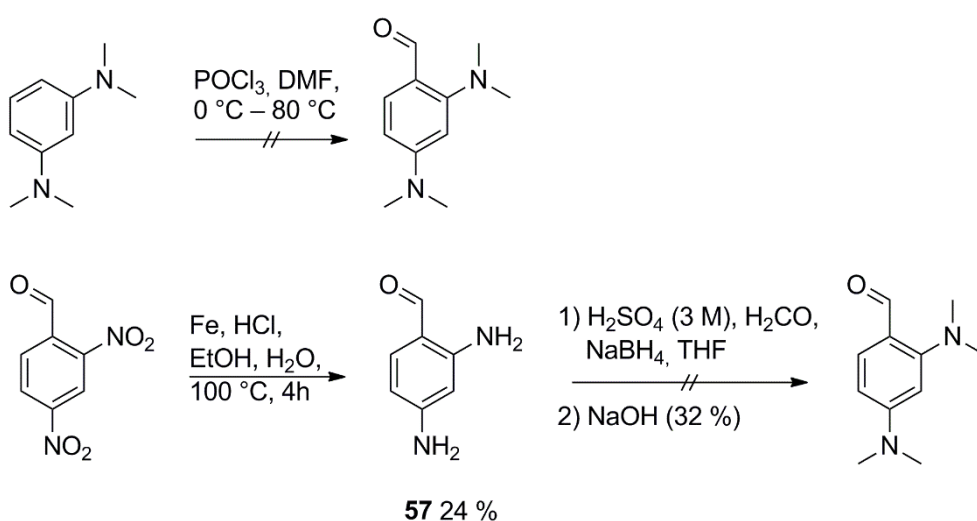
Schema 23: Nukleophile aromatische Substitution zur Herstellung von 2-Dimehtylaminobenzaldehyd (**56**).

4.4.4 Fehlgeschlagene Synthesen von Aldehyden

Einige Synthesen zur Herstellung von Aldehyden waren nicht erfolgreich, sollen aber dennoch hier diskutiert werden.

4.4.4.1 2,4-Bis(dimethylamino)benzaldehyd

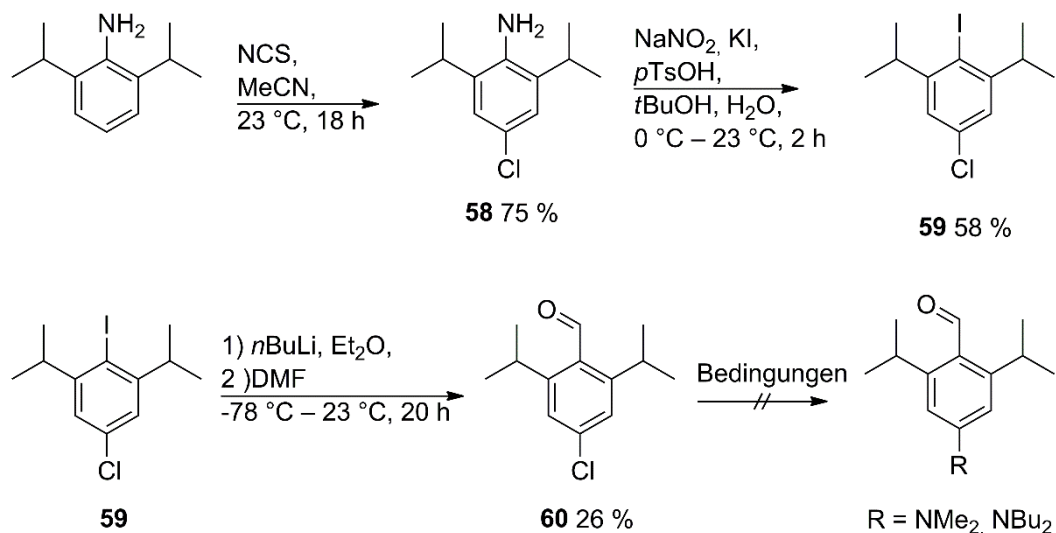
Der Einfluss von starken Donoren am Stilbenfragment in *ortho*- und *para*-Substitution auf photophysikalische Eigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. HTIs mit zwei Thiomethyl- und Methoxygruppen, jeweils in einer *ortho*- und der *para*-Position, wurden hergestellt und daher sollte auch 2,4-Bis(dimethylamino)benzaldehyd für die Kondensation mit Benzothiophenon hergestellt werden. Die Darstellung von 2,4-Bis(dimethylamino)benzaldehyd konnte nicht erreicht werden. Weder durch eine *Vilsmeier-Haak*-Formylierung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-phenyldiamin noch durch eine reduktive Aminierung von 2,4-Diaminobenzaldehyde (**57**) mit Schwefelsäure, Formaldehyd und NaBH₄ (Schema 24).



Schema 24: Die Synthese von 2,4-Bis(dimethylamino)benzaldehyd auf verschiedene Syntheserouten ist nicht möglich.

4.4.4.2 4-Dimethylamino-2,6-diisopropylbenzaldehyd

Die Anbringung zweier Diisopropylgruppen als Substituenten in den *ortho*-Positionen, des Stilben-Teils sollte zu einer sehr starken Verdrehung der C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment im HTI führen. Eine zusätzliche Dimethylaminogruppe in *para*-Position sollte das Donor-Akzeptor System verstärken. Der gewünschte Aldehyd 4-Dimethylamino-2,6-diisopropylbenzaldehyd konnte aus dem Edukt **60** nicht dargestellt werden (Schema 25).



Schema 25: Syntheseveruche zur Herstellung von 4-Dimethylamino-2,6-diisopropylbenzaldehyd. Verschiedene Bedingungen zur Umsetzung von 4-Chloro-2,6-diisopropylbenzaldehyd (**60**) führten zu keinem Erfolg.

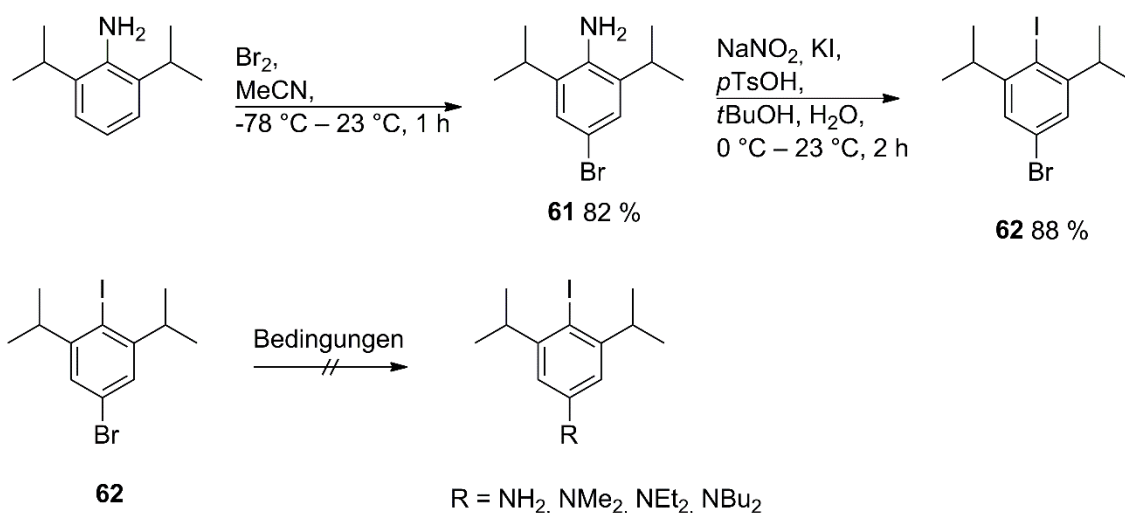
Ausgehend von 2,6-Diisopropylanilin wurde 4-Chloro-2,6-diisopropylbenzaldehyd (**58**) durch Chlorierung mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) in guten Ausbeuten dargestellt. Durch eine *Sandmeyer*-Reaktion via Diazotierung und anschließender Zugabe von Kaliumiodid konnte 5-Chloro-2-iodo-1,3-diisopropylbenzen (**58**) synthetisiert werden. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen war die Darstellung von 4-Chloro-2,6-diisopropylbenzaldehyd (**59**) schwierig. Die besten Ausbeuten von 26% konnten mit Diethylether als Lösungsmittel und DMF als Formylierungsreagenz erzielt werden. Tieferen Temperaturen während der Zugabe von *n*-Buthyllithium führten zu einer verminderten Ausbeute von ca. 1%. Ethylformiat lieferte schlechtere Ausbeuten als DMF. Bei der Herstellung des Aldehyds **60** wurde jedoch ein weiterer Aldehyd im Verhältnis 70:30 (4-Chloro-2,6-diisopropylbenzaldehyd : unbekannter Aldehyd) erhalten. Im letzten Schritt sollte eine Aminogruppe eingeführt werden. Zahlreiche Versuche scheiterten. In Tabelle 2 sind alle versuchten Reaktionsbedingungen aufgelistet.

Eine nukleophile aromatische Substitution mit Dimethylamin war trotz der elektronenziehenden Aldehydgruppe nicht erfolgreich (Versuch 1). Auch Palladium-katalysierte Reaktionen waren nicht erfolgreich (Versuch 2, 3 und 5). Da Dimethylamin bei Raumtemperatur gasförmig ist, jedoch in Wasser löslich ist, besteht die Gefahr, dass bei Reaktionen mit hohen Temperaturen Dimethylamin verdampft. Daher wurde die Reaktion mit Dibutylamin wiederholt, jedoch ohne Erfolg.

Tabelle 2: Versuchsbedingungen zur Herstellung von 4-Dimethylamino-2,6-diisopropylbenzaldehyd ausgehend von Aldehyd **60**. Keine der aufgeführten Bedingungen führten zum Produkt.

Versuch	R	Bedingungen
1	NMe ₂	Dimethylamin (1,5 Äq.), K ₂ CO ₃ (1,5 Äq.), DMSO, 75 °C, 48 h ^[192]
2	NMe ₂	Pd ₂ (dba) ₃ (0,5 mol%), CyJohn Phos (1,2 mol%), LiHMDS (1,2 Äq.), THF, 62 °C, 48 h ^[193]
3	NMe ₂	Pd[P(<i>t</i> Bu ₃)] ₂ (2,0 mol%), LiHMDS (1,1 Äq.), Toluol, 50 °C, 24 h ^[194]
4	NMe ₂	1,1,3,3-Tetramethylguanidin (18,0 Äq.), 100 °C, 24 h ^[195]
5	NBu ₂	Pd[P(<i>t</i> Bu ₃)] ₂ (1,0 mol%), HNBu ₂ (1,05 Äq.), Cetyltrimethylammoniumbromid (0,5 mol%), KOH (1,5 Äq.), H ₂ O, Toluol, 50 °C, 24 h ^[196]

Eine weitere Strategie zur Herstellung von 4-Dimethylamino-2,6-diisopropylbenzaldehyd ist in Schema 26 dargestellt. Aus 5-Bromo-2-iodo-1,3-diisopropylbenzol (**62**) sollte 4-Iodo-3,5-diisopropyl-*N,N*-dimethylanilin dargestellt werden um anschließend durch Zugabe von Butyllithium und DMF den entsprechenden Aldehyd herzustellen. Ausgehend vom 2,6-Diisopropylanilin wurde 4-Bromo-2,6-diisopropylanilin (**61**) durch Zugabe von Brom in guten Ausbeuten hergestellt. Die anschließende *Sandmeyer*-Reaktion via Diazotierung und Kaliumiodid lieferte 5-Bromo-2-iodo-1,3-diisopropylbenzen (**62**) in guten Ausbeuten. Die Einführung einer Amino, Dimethyl-, Diethyl-, oder Dibutylamino Gruppe war nicht erfolgreich, obwohl mit Brom im Vergleich zu Chlor eine bessere Abgangsgruppe verwendet wurde.



Schema 26: Versuch zur Darstellung von 4-Iodo-3,5-diisopropylanilin.

In Tabelle 3 sind alle getesteten Bedingungen der Reaktionen aufgelistet. Bei Versuch 5 wurde massenspektrometrisch ein Azobenzol (4,4'-(Diazene-1,2-diyl)bis(*N,N*-dibutyl-3,5-diisopropylanilin)) nachgewiesen.

Tabelle 3: Versuche zur Einführung einer Aminogruppe ausgehend von **62**.

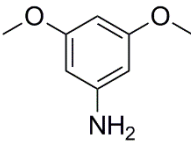
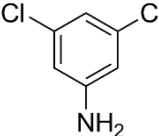
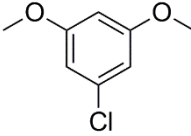
Versuch	R	Bedingungen
1	NH_2	Cu_2O (5 mol%), NH_3 (27,4 Äq.), H_2O , NMP, $80 - 90\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h
2	NBu_2	$\text{Pd}[\text{P}(t\text{Bu}_3)]_2$ (1 mol%), HNBu_2 (1,05 Äq.), Cetyltrimethylammoniumbromid (0,5 mol%), KOH (1,50 Äq.), H_2O , Toluol, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h ^[196]
3	NH_2	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5 mol%), CyJohn Phos (12 mol%), LiHMDS (1,5 Äq.), $65\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h ^[193]
4	NMe_2	$\text{Pd}[\text{P}(t\text{Bu}_3)]_2$ (1 mol%), HNMe_2 (1,05 Äq.), Cetyltrimethylammoniumbromid (0,5 mol%), KOH (1,50 Äq.), H_2O , Toluol, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 13 h ^[196]
5	NEt_2	$\text{Pd}[\text{P}(t\text{Bu}_3)]_2$ (1 mol%), HNEt_2 (1,05 Äq.) Cetyltrimethylammoniumbromid (0,5 mol%), KOH (1,50 Äq.), H_2O , Toluol, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h ^[196]

4.4.4.3 2,6-Dimethoxy-4-nitrobenzaldehyd

HTI **Z-19** (R^1, R^5 : OMe) fluoresziert in einigen Lösungsmitteln stark, in Toluol hat es eine Fluoreszenzquantenausbeute von 2,8% (Kapitel 10.4). Eine Fluoreszenz ist bei HTIs eher unüblich, da das Molekül durch verschiedene konische Durchschneidungen aus dem angeregten Zustand schnell in den Grundzustand relaxiert.^[150] Voraussetzung für hohe Fluoreszenzquantenausbeuten ist eine lange

Lebensdauer im angeregten Zustand. Auch HTI **35** (R^3 : NO_2) besitzt eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute (in Toluol $25 \pm 4\%$) im Vergleich mit anderen HTIs (Kapitel 5.2). Daher wurde versucht, beide Eigenschaften zu vereinen und ein HTI herzustellen, das stark fluoresziert. Die Synthese von 1,3-Dimethoxy-5-nitrobenzol als Vorläufer des gewünschten 2,6-Dimethoxy-4-Nitrobenzaldehyds wurde unter verschiedenen Bedingungen (Tabelle 4) versucht, keine davon war erfolgreich. Im letzten Schritt hätte 1,3-Dimethoxy-5-nitrobenzol zum 2,6-Dimethoxy-4-nitrobenzaldehyd umgesetzt werden sollen.

Tabelle 4: Verschiedene Reaktionsbedingungen zur Herstellung von 1,3-Dimethoxy-5-nitrobenzol. Keine der versuchten Bedingungen führte zur erfolgreichen Synthese.

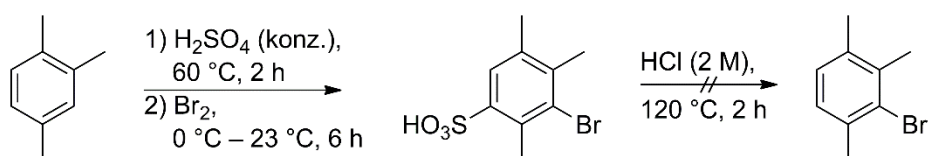
Edukt		Bedingungen
	1	Oxon (3,2 Äq.), H_2O , CH_2Cl_2 , Aceton, $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, Na_2HPO_4 Puffer (0,8 M), 0°C , 2 h ^[197]
	2	Oxon (3,2 Äq.), H_2O , CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, Na_2HPO_4 Puffer (0,8 M), 0°C , 4 h
	3	Oxon (3,2 Äq.), H_2O , EtOAc, $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, Na_2HPO_4 Puffer (0,8 M), 0°C , 4 h
	4	Oxon (3,2 Äq.), H_2O , Heptan, $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, Na_2HPO_4 Puffer (0,8 M), 0°C , 4 h
	5	Dimethyldioxiran (0,04 M), Aceton, 23°C , 1 h ^[198]
	6	H_2O_2 (3,0 Äq.), SeO_2 (0,1 Äq.), MeOH, 23°C , 20 h ^[199]
	7	H_2O_2 (3,0 Äq.), SeO_2 (0,1 Äq.), Heptan, 23°C , 20 h
	8	H_2O_2 (3,0 Äq.), SeO_2 (0,1 Äq.), DCM, 23°C , 20 h
	9	NaOMe (74 Äq.), MeOH, 0°C , 30 min, 90°C , 140 h ^[200]
	10	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,5 mol%), $t\text{BuBrettPhos}$ (1,2 mol%), Tris(3,6-Dioxaheptyl)amin (5,0 mol%), NaNO_2 (2,0 Äq.), $t\text{BuOH}$, 130°C , 24 h ^[201]

Die Oxidation von 3,5-Dimethoxyanilin mit Oxon ($2 \text{ KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) sowie H_2O_2 zum Produkt 1,3-Dimethoxy-5-nitrobenzol wurde bereits in der Literatur veröffentlicht.^[197] Beide Reaktionen führten jedoch unter diversen Bedingungen nicht zu dem gewünschten Produkt. Auch durch eine

Palladium-katalysierte Reaktion mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und *t*BuBrettPhos als Ligand konnte das Produkt nicht dargestellt werden.

4.4.4.4 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd

Durch Femtosekundenspektroskopie wurde die Isomerisierung diverser HTIs mit unterschiedlichen Substitutionsmustern im Rahmen dieser Arbeit untersucht und der Isomerisierungsmechanismus darüber aufgeklärt. Dafür sollte auch 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd dargestellt werden. Eine selektive Formylierung oder Bromierung von 1,2,4-Trimethylbenzol ist nicht möglich, daher wurde eine Sulfongruppe am Aromaten eingeführt, die *meta*-dirigierend ist. Bei einer anschließenden Bromierung wurde 3-Bromo-2,4,5-trimethylbenzensulfonsäure dargestellt.^[202] Die Abspaltung der Sulfongruppe wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeführt, führte aber nur zu einer sehr geringen Ausbeute des gewünschten Bromids, welches lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte.



Schema 27: Versuch zur Darstellung von 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd.^[202] Eine Sulfongruppe wurde durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure eingeführt. Anschließende Zugabe von Brom – ohne weitere Aufarbeitung – führte zu 3-Bromo-2,4,5-Trimethylbenzensulfonsäure. Die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe mit verdünnter Salzsäure war nicht erfolgreich.

5 Photophysikalische Eigenschaften

HTIs mit verschiedenen Substitutionsmustern wurde im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. In Abbildung 22 sind alle dargestellten HTIs aufgeführt.

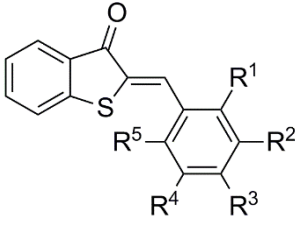
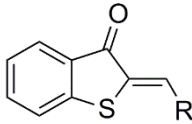
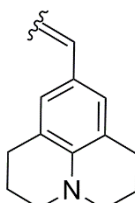
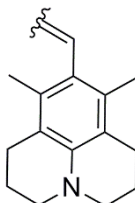
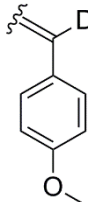
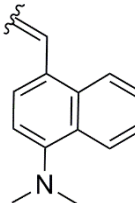
							
HTI	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵		R
1	H	H	Br	H	H	HTI 8	
2	H	H	H	H	H		
3	H	H	Me	H	H		
4	H	H	SMe	H	H		
5	H	H	OMe	H	H		
6	H	H	NH ₂	H	H		
7	H	H	NMe ₂	H	H		
9	OMe	H	OMe	H	H		
10	SMe	H	SMe	H	H		
11	Me	H	NMe ₂	H	Me		
13	Me	H	Me	H	NMe ₂	HTI 12	
14	Me	H	Me	H	Me		
15	Me	Me	Me	Me	Me		
16	Me	H	OMe	H	Me		
17	OMe	H	OMe	H	OMe		
18	OMe	H	H	H	H		
19	OMe	H	H	H	OMe		
20	SMe	H	H	H	SMe		
21	NMe ₂	H	H	H	NMe ₂		
22	Me	H	Me	H	OMe		
23	Me	H	H	H	H	HTI 30	
24	Me	H	Me	H	H		
25	Me	H	Me	Me	H		
26	Me	H	H	H	Me		
27	H	H	NHBoc	H	H		
28	H	H	NMe ₃ ⁺ I ⁻	H	H		
29	H	H	NCS	H	H		
31	H	H	OH	H	H		
32	NMe ₂	H	H	H	H		
34	NO ₂	H	NMe ₂	H	H		
35	H	H	NO ₂	H	H	HTI 33	
36	NO ₂	H	NO ₂	H	H		

Abbildung 22: Übersicht aller synthetisierten HTIs.

5.1 Absorptionen

HTIs weisen, wie in Abbildung 23 gezeigt, mehrere Absorptionsbanden auf. Die S_0-S_1 Bande befindet sich bei ca. 420 – 520 nm, die S_0-S_2 Bande bei ca. 320 – 400 nm. Je nach Substitution besitzt entweder die S_0-S_1 oder S_0-S_2 Bande höhere Extinktionskoeffizienten. HTIs können daher sowohl mit UV-Licht (365 nm) als auch mit sichtbarem Licht (>400 nm) angeregt werden. Alle in dieser Arbeit untersuchten HTIs zeigen langwellige Absorptionen (S_0-S_1 : $\lambda_{\text{max}} > 405$ nm). Die Extinktionskoeffizienten sinken nur selten unter $10.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 23).

Eine sehr starke bathochrome Verschiebung der Absorption wurde durch Substitution am Stilbenfragment ist mit dem starken Donor Julolidin erreicht. Das Absorptionsmaximum von **Z-8** in CH_2Cl_2 liegt bei 513 nm, in DMSO bei 522 nm. Julolidin besitzt eine Hammett-Konstante σ^+ von $-2,03$ und ist somit ein sehr starker Donor.^[203]

Die Absorptionsmaxima der HTIs sind in verschiedenen Lösungsmitteln solvatochrom verschoben, wie in Abbildung 24 am Beispiel von Julolidin (**Z-8**) dargestellt ist. Dabei handelt es sich um eine positive Solvatochromie, bei der die Absorptionsmaxima in polaren Lösungsmitteln zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Allgemein gilt, je stärker Donor-substituiert das HTI ist, desto stärker ist die Solvatochromie. Der Unterschied zwischen den Absorptionsmaxima in cHex und DMSO beträgt bei HTI **Z-8** 35 nm.

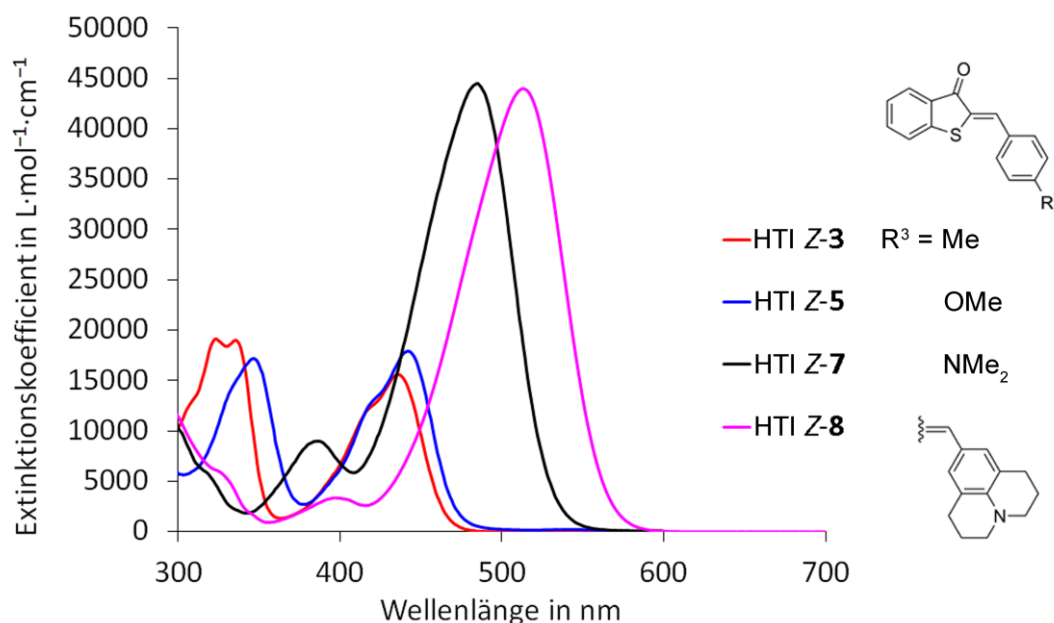


Abbildung 23: Extinktionskoeffizienten von HTIs **Z-3** (R^3 : Me), **Z-5** (R^3 : OMe), **Z-7** (R^3 : NMe_2) und **Z-8** (Julolidin) in CH_2Cl_2 im Vergleich. Mit steigender Donorenstärke verschieben sich die Absorptionen bathochrom und die Extinktionskoeffizienten der S_0-S_1 Bande steigen.

Wenn derselbe Donorsubstituent einmal in der *para*- und einmal in der *ortho*-Position am Stilbenfragment angebracht wird, sind die Absorptionen der beiden HTIs im Prinzip identisch. Eine zweifache Substitution in *ortho*- und *para*-Position am Stilbenfragment führen zu einer geringfügigen bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima im Vergleich zum einfach in *ortho*- oder *para*-Position substituierten HTI. Jedoch sind die Absorptionsmaxima hier nur um 4 bis 9 nm verschoben.



Abbildung 24: Solvatochromie von HTI Z-8 in verschiedenen Lösungsmitteln. Von links nach rechts: cHex ($\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$), THF ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$), CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{max}} = 513 \text{ nm}$) und DMSO ($\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$).

Bei einer Verdrehung um die C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment, hervorgerufen durch zwei *ortho*-Substituenten am Stilbenteil, ist die Konjugation zwischen dem Donor- und Akzeptor-System im HTI vermindert. In Folge dessen sinken die Extinktionskoeffizienten. Bei einem Winkel von ca. 60° ist die Konjugation bereits stark aufgehoben. HTI Z-20 (R^1, R^5 : SMe) besitzt die eine starke Verdrehung zwischen Thioindigo- und Stilbenfragment (Kristallstruktur 63°), die Extinktionskoeffizienten ($\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$, $\epsilon = 4900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sind die niedrigsten, die für HTIs in dieser Arbeit gemessen wurden (Abbildung 25). Eine Verdrehung um die Einfachbindung zwischen Thioindigo- und Stilbenfragment hat weitere große Auswirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften der HTIs. Die Absorptionsmaxima werden hypsochrom (zu niedrigeren Wellenlängen) verschoben. Bereits durch zwei Methoxygruppen in den *ortho*-Positionen ist der HTI um die Einfachbindung zwischen dem Stilben- und Thioindigofragment verdreht. Das Absorptionsmaximum von Z-19 (R^1, R^5 : OMe, Abbildung 25) liegt nun bei 442 nm in CD_2Cl_2 . Zum Vergleich, das Maximum der $\text{S}_0\text{-S}_1$ -Bande im planaren Z-9 (R^1, R^3 : OMe) liegt bei 453 nm . Die Verdrehung führt außerdem zu einer Verminderung der Photochromie. Besonders bei HTIs 13, 17 und 19 unterscheiden sich die

Absorptionsmaxima der S_0 - S_1 Bande der *Z*- und *E*-Isomere kaum und sind fast komplett überlagert. Durch die Verdrehung können auch weitere Effekte wie die Ausbildung eines intramolekularen Ladungstransfers (siehe Kapitel 7, 8, 9) verursacht werden.

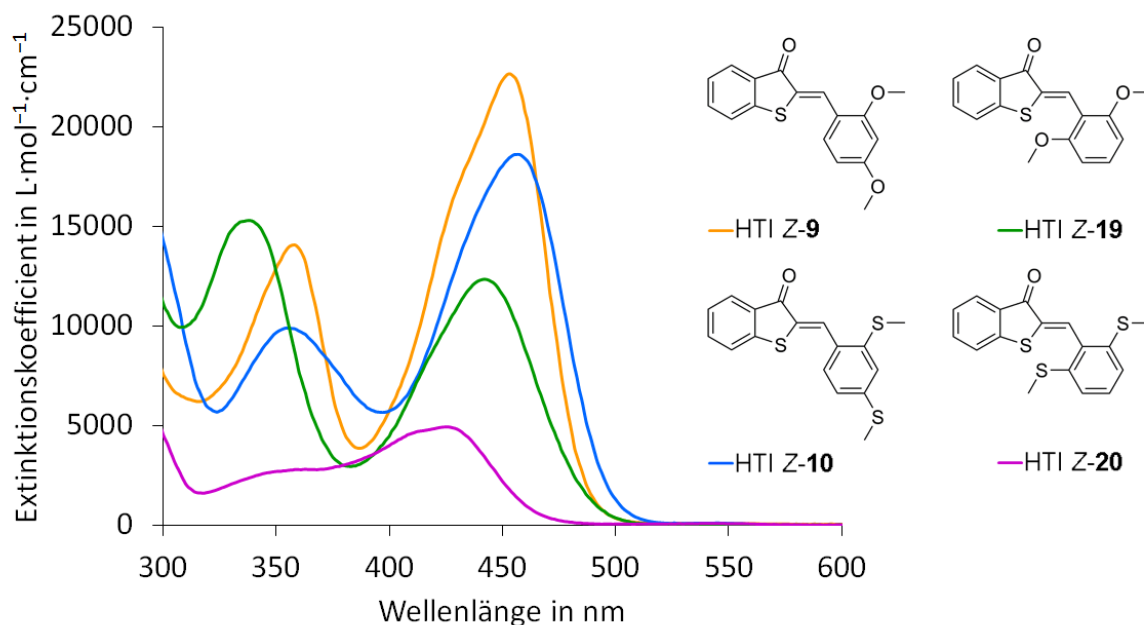


Abbildung 25: Extinktionskoeffizienten von HTIs Z-9, Z-10, Z-19 und Z-20 in CH_2Cl_2 im Vergleich. Bei einer Verdrehung um die C–C-Einfachbindung zwischen Thioindigo- und Stilbenfragment sinken die Extinktionskoeffizienten, wie bei Z-19 und Z-20.

HTI Z-17 (R^1, R^3, R^5 : OMe; $\lambda_{\text{max}} = 452,5 \text{ nm}$ in CD_2Cl_2) ist im Vergleich zu Z-19 (R^1, R^5 : OMe; $\lambda_{\text{max}} = 442 \text{ nm}$ in CD_2Cl_2) durch die zusätzliche Methoxygruppe in *para*-Position um 10 nm bathochrom verschoben. Zusätzliche Donoren am Stilbenfragment führen also auch bei einer Verdrehung zwischen Stilben- und Thioindigofragment zu einer Verschiebung der Absorption. Der Effekt bei Methylgruppen als Substituenten ist geringer. HTI Z-26 (R^1, R^5 : Me) ist um 2 nm bathochrom im Vergleich zu Z-14 (R^1, R^3, R^5 : Me) verschoben. Weitere Substituenten in *meta*-Position bewirken keine bathochrome Verschiebung der Absorption zu längeren Wellenlängen.

Durch die Betrachtung der Grenzstrukturformeln kann erklärt werden, warum Donoren wie Methoxygruppen mit ihrem –I- und +M-Effekt in *meta*-Position keine positive Ladung im HTI stabilisieren können (Abbildung 26). Substituenten in *para*- oder *ortho*-Positionen können positive Ladung stabilisieren.

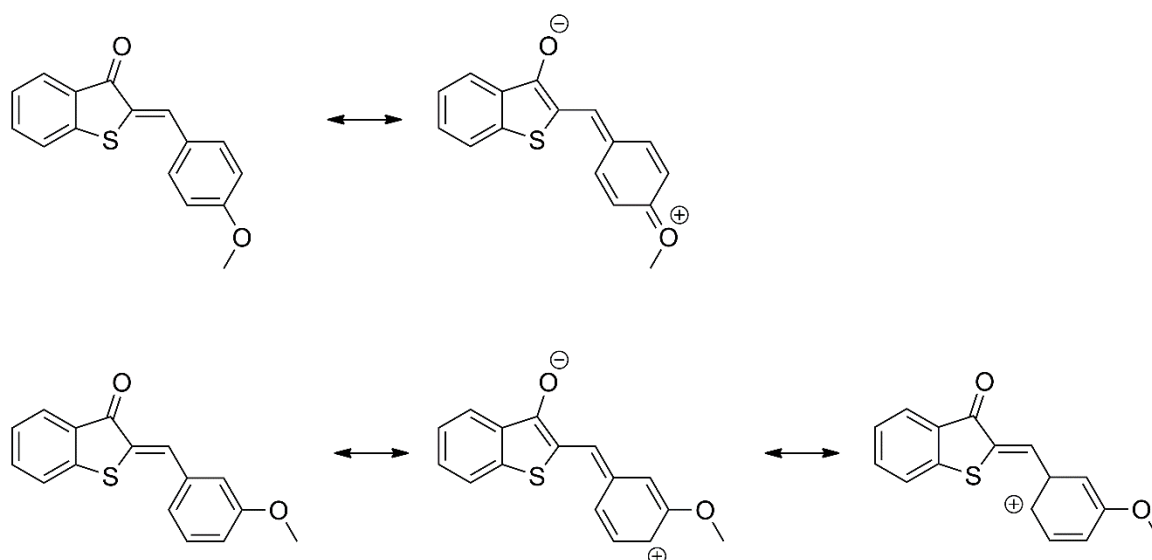


Abbildung 26: Die Methoxygruppe kann durch den $-I$ - und $+M$ -Effekt die Elektronendichte im π -System in *para*- oder *ortho*-Positionen erhöhen, wie hier in den Grenzstrukturformeln gezeigt ist. In *meta*-Position können Elektronendonoren keine Elektronendichte mesomer in das π -System abgeben.

Das Absorptionsmaximum der fünffache Substitution von Methylgruppen am Stilbenfragment des HTIs (**Z-15**) ist gegenüber der dreifachen Substitution (**Z-14**, R^1 , R^3 , R^5 : Me) nicht verschoben. Die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen führen bei **Z-14** und **Z-15** zu einer Verdrehung von 68° zwischen Stilben- und Thioindigofragment (Abbildung 27).

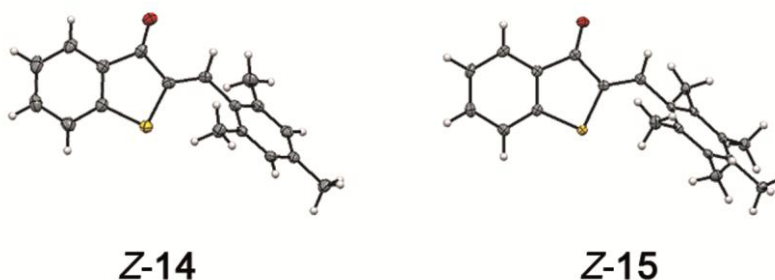


Abbildung 27: Kristallstruktur von **Z-14** und **Z-15**. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb.

Das Absorptionsmaximum von HTI **Z-35** (p -NO₂) befindet sich bei 446 nm in Toluol und ist damit im Vergleich zum unsubstituierten HTI **Z-2** (433 nm) rotverschoben. Bei einer Verminderung des Donorcharakters durch einen Akzeptor wie eine Nitrogruppe im HTI müsste die Absorption hypsochrom verschoben werden. Daher kann durch die bathochrome Absorption im Vergleich mit **Z-2** vermutet werden, dass das Donor-Akzeptor System hier umgedreht ist. Somit wird hier das Thioindigofragment zum Donor und das Stilbenfragment zum Akzeptor.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von HTIs mit langwelligen Absorptionen ist die Substitution von mehreren Donoren an einem Donor-Akzeptor System. *Kauffmann* entwickelte den Verteilungssatz der Auxochrome.^[204] Je nach Stellung von zwei Donoren und einem Akzeptor zueinander, können bathochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima generiert werden.^[205-206] *Kink* und *Polo Collado* in der Gruppe von *Henry Dube* nutzen dieses System um rotverschobene Absorptionen von HTIs mit hohen thermischen Stabilitäten ($>25 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu synthetisieren (Abbildung 28).^[1] Ein HTI, mit einer Dimethylaminogruppe in R^2 Position und einer Methoxygruppe als R^1 in *para*-Position, besitzt dieser HTI eine Absorptionsmaximum in Toluol bei 493 nm.^[1] Im Vergleich zu HTI Z-5 (440 nm; $R^1 = p\text{-OMe}$) ist dieser HTI um 53 nm bathochrom verschoben.

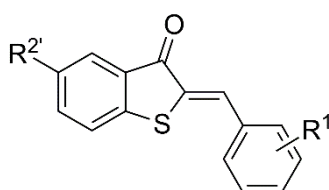


Abbildung 28: *Kink* und *Polo Collado* nutzten die *para*-Position zum Schwefel am Thioindigofragment (R^2) um HTIs mit langwelligen Absorptionsmaxima herzustellen.

5.2 Fluoreszenzen

HTIs fluoreszieren, nach heutigem Kenntnisstand immer aus dem S_{1Min} (Regel von *Kasha*), soweit keine weiteren angeregten Zustände besetzt sind, wie zum Beispiel ein S_{TICT} Zustand (Kapitel 7.2). Die Stokes Verschiebung liegt bei allen hier vermessenen HTIs zwischen 43 – 80 nm. Sehr große Stokes Verschiebungen, bis zu 250 nm zeigen die TICT Derivate (HTIs Z-11 – Z-13) in polaren Lösungsmitteln auf.

Die Fluoreszenz ist bei den meisten HTIs sehr gering, da der Zerfall des angeregten Zustandes über konische Durchschneidungen geschieht und nicht über einen strahlenden Übergang.^[150] Allerdings finden sich zwei Ausnahmen, HTI Z-19 und Z-35. Die Ursache der starken, aber lösungsmittelabhängigen Fluoreszenz von Z-19 wird im Kapitel 9 diskutiert. HTI Z-35 isomerisiert mit einer Zeitkonstante von 7,6 ns zum *E*-Isomer in CH_2Cl_2 . Aufgrund dieser langen Verweildauer im angeregten Zustand ist die Fluoreszenzquantenausbeute für den HTI sehr hoch. Die Fluoreszenz der *E*-Isomere ist im Allgemeinen noch geringer im Vergleich zum *Z*-Isomer, da die HTIs nach der Relaxation aus dem FC in den S_{1MinE} fast barriereelos zurück in den Grundzustand S_0 gelangen können.^[150] Bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 435 nm wurden nach 30 min 100% *E*-Isomer erhalten.

Tabelle 5: Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f von HTI Z-**35** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	ϕ_f / %
Toluol	25 ± 4
MeCN	48 ± 7
CHCl ₃	44 ± 6

Diese starke Änderung der Fluoreszenzintensitäten kann für ein molekulares Logikelement verwendet werden, wie im Falle von HTI Z-**35** (Abbildung 29). Hierbei wären die Photonen das Input-Signal, die das Z-Isomer des HTIs isomerisieren. Als Antwortsignal kann die Veränderung der Fluoreszenz ausgelesen werden.^[207] Ein Nachteil besteht jedoch darin, dass das E-Isomer **35** nicht durch Licht, sondern nur durch Hitze zurück isomerisiert werden kann.

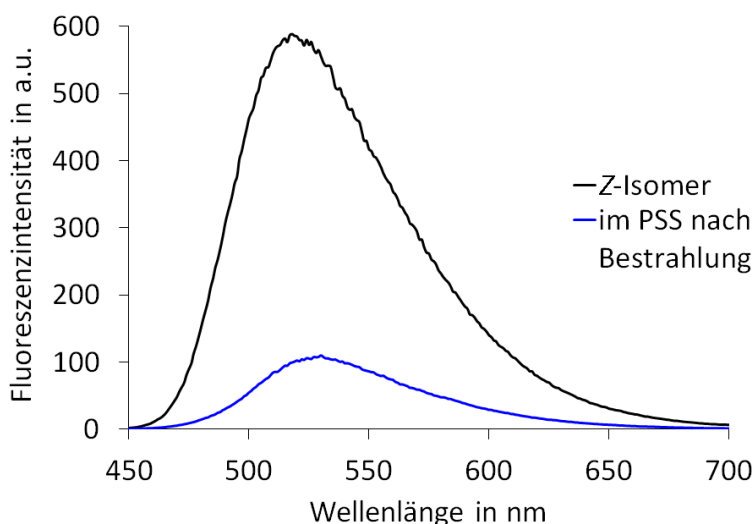


Abbildung 29: Modulation der Fluoreszenzintensität von HTI Z-**35** in Toluol. Das reine Z-Isomer hat eine fast sechsfach höhere Intensität als im PSS der E/Z-Isomerisierung mit 420 nm.

5.3 Photostationärer Zustand

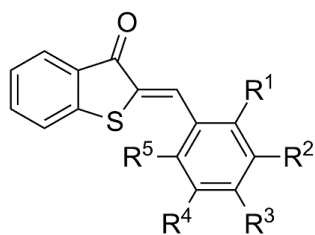
Der photostationäre Zustand (PSS, engl. *photostationary state*) beschreibt einen Gleichgewichtszustand bei dem sich die Konzentration der verschiedenen Isomere bei konstanter Bestrahlung nicht mehr ändert. Das Isomerenverhältnis, welches bei Bestrahlung erreicht wird, ist von vielen Faktoren abhängig. Das Lösungsmittel, die Wellenlänge der LED die zur Bestrahlung verwendet wird, die Isomerisierungsquantenausbeuten, sowie die Photochromie spielen hier eine Rolle. Der PSS muss daher für verschiedenen Wellenlängen eigens bestimmt werden. Im Kapitel 18.2.5 wird die Durchführung der Messungen genauer beschrieben. Die E/Z-Rückisomerisierung ist oft vollständiger, bei photochromen

HTIs kann meist 100% *Z*-Isomer generiert werden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei Bestrahlung mit >500 nm oft ausschließlich das *E*-Isomer absorbiert. Bei geringerer Photochromie werden auch geringere Ausbeuten an *Z*-Isomer im PSS erzielt. Bei der *Z/E*-Isomerisierung werden abhängig von den Donoren und ihrer Position am Stilbenfragment zwischen 76% und 94% *E*-Isomer bei Bestrahlung mit Wellenlängen >420 nm in CD₂Cl₂ erhalten. Die Werte sind geringer, wenn die Isomerisierungsquantenausbeuten kleiner als 10% sind. Besonders gering sind die erreichten *E*-Isomer Ausbeuten im PSS, wenn ein TICT Zustand populierte werden kann. Dann sinken die Quantenausbeuten, besonders die der *Z/E*-Isomerisierung stark ab.

5.4 Thermische Stabilität der metastabilen *E*-Isomere

Für Anwendungen der HTIs ist es wichtig, dass das *E*-Isomer möglichst lange stabil ist. Dafür sollten HTIs hohe thermische Stabilitäten besitzen, die die spontane *E/Z*-Isomerisierung im Dunklen verhindern. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{E/Z}^*$ kann berechnet werden und ist ein Maß für die thermische Stabilität der metastabilen *E*-Isomere. $\Delta G_{E/Z}^*$ ist bei starken Donoren am Stilbenfragment geringer, als bei mäßig starken Donoren. Das Donor-Akzeptor System, bei dem das Thioindigofragment mit seiner Carbonylgruppe als Akzeptor fungiert und das Stilbenfragment als Donor, kann durch Substituenten verstärkt werden. Der Donor-Akzeptor Charakter nimmt zu, je stärkere Donoren am Stilbenfragment vorhanden sind. Gleichzeitig nimmt durch die zunehmende Konjugation aber auch der Doppelbindungscharakter ab, was eine unerwünschte geringere thermische Stabilität zur Folge hat.^[2]

Die thermische Stabilität kann durch Verdrehung um die C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment erhöht werden. HTI **Z-19** hat eine höhere Stabilität ($\Delta G_{E/Z}^* = 31,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) als der planare **Z-9** ($24,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Eine zusätzliche elektronendonierende Methoxygruppe wie in HTI **Z-17** erhöht die thermische Stabilität nicht gegenüber verdrehten HTIs mit nur zwei Methoxygruppen (**Z-19**). Methylsubstituierte HTIs weisen im Allgemeinen sehr hohe thermische Stabilitäten auf, unabhängig von der Verdrehung. Zusätzliche Methyl-Substitutionen in *meta*-Position haben keinen erhöhenden Effekt auf $\Delta G_{E/Z}^*$.


 Tabelle 6: Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{E/Z}^*$ von ausgewählten HTIs mit Methoxy- oder Methylsubstituenten.

HTI	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	$\Delta G_{E/Z}^*$ / kcal mol ⁻¹
9	OMe		OMe			24,9
17	OMe		OMe		OMe	31,2
19	OMe				OMe	31,9
14	Me		Me		Me	33,0
15	Me	Me	Me	Me	Me	33,9
24	Me		Me			32,0
26	Me				Me	33,9

Neben einer hohen Bistabilität ist es für Photoschalter wichtig, dass sie mit energiearmen Licht isomerisiert werden können, besonders wenn sie für biologische Anwendungen benutzt werden sollen. Dazu wurden starke Donoren am Stilbenfragment der HTIs verwendet. Leider sind rotverschobene HTIs thermisch instabil. HTI **Z-8** (Julolidin) besitzt ein Absorptionsmaximum bei 513 nm in CH₂Cl₂. $\Delta G_{E/Z}^*$ ist mit 21,4 kcal mol⁻¹ sehr gering, die Halbwertszeit beträgt nur noch 9 Minuten bei 25 °C. Bis jetzt wurden keine HTIs synthetisiert die eine rotverschobene Absorption ($\lambda_{\text{max}} > 450$ nm) haben und gleichzeitig eine hohe thermische Barriere besitzen. Dies kann allerdings durch HTIs erreicht werden, die einen weiteren Substituenten wie Methyl-, Methoxy- oder Dimethylaminogruppe am Thioindigofragment besitzen wie *Florian Kink* und *Marina Polo Collado* zeigten (siehe Kapitel 5.1).^[1]

Bei den in dieser Arbeit vorliegenden HTIs ist kein thermisches Gleichgewicht zwischen *Z*- und *E*-Isomer vorhanden. Der Energieunterschied ΔG° zwischen *Z*- und *E*-Isomer (Abbildung 137) kann durch Formel 5 berechnet werden,

$$-\Delta G^\circ = R T \ln K \quad \text{Formel 5}$$

wobei R die ideale Gaskonstante (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹), T die Temperatur in Kelvin und K die Gleichgewichtskonstante ist. Unter der Annahme, dass ein *Z/E*-Isomerenverhältnis von 99:1 ($K = 1/99$) sowohl bei 23 °C als auch bei 100 °C vorliegt, liegt der Energieunterschied der *Z*- und *E*-Isomere

zwischen $2,70 \text{ kcal mol}^{-1}$ (bei $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und $3,41 \text{ kcal mol}^{-1}$ (bei $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Der Energieunterschied kann theoretisch jedoch auch höher sein.

5.5 Isomerisierungsquantenausbeute

Die Isomerisierungsquantenausbeute ($\phi_{Z/E}$ und $\phi_{E/Z}$) gibt die Prozentzahl der angeregten Moleküle (N_{exc}) an, die zum Produkt isomerisieren (N_{iso}). Das angeregte Molekül kann über eine konische Durchschneidung (CoIn) mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit entweder zum *Z*- oder zum *E*-Isomer in den Grundzustand gelangen. Theoretische Berechnungen von *Artur Nenov* für unsubstituiertes HTI ergaben eine Quantenausbeute von ca. 30% für die *Z/E* Photoisomerisierung und ca. 5% für die *E/Z* Photoisomerisierung.^[4]

5.5.1 *Z/E*-Isomerisierung

Die Isomerisierungsquantenausbeuten sind stark vom Lösungsmittel abhängig. Typischerweise verringern sie sich mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels. Zwischen der Hammett-Konstante σ^+ der Substituenten am HTI und $\phi_{Z/E}$ besteht in CH_2Cl_2 allerdings kein Zusammenhang. Die planaren HTIs **Z-1** – **10** haben $\phi_{Z/E}$ Werte zwischen 14 – 23%.^[3] Verdrehte HTIs besitzen generell höhere $\phi_{Z/E}$ Werte als planare HTIs soweit ihr Hauptreaktionsweg aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ über den S_2 Zustand in die konische Durchschneidung führt.^[4-5] Zusätzliche Reaktionswege aus dem angeregten in den Grundzustand, wie zum Beispiel die Besetzung eines TICT Zustandes, führen zu einem starken Abfall der Isomerisierungsquantenausbeuten. HTI **Z-11** besitzt eine Isomerisierungsquantenausbeute von 56% in *c*Hex und ist somit der effizienteste derzeit bekannte HTI Photoschalter.

5.5.2 *E/Z*-Isomerisierung

$\phi_{E/Z}$ -Werte wurden für HTIs **1** – **8** in CH_2Cl_2 bestimmt und sind in Tabelle 12 aufgelistet (siehe Kapitel 5.5.2). Mit steigender Donorstärke eines Substituenten in *para*-Position am Stilbenfragment steigen hier die Isomerisierungsquantenausbeuten. Weitere $\phi_{E/Z}$ -Werte für andere HTIs wurden bisher nicht gemessen.

5.6 Photostabilität

Eine weitere wichtige Eigenschaft für Photoschalter ist die hohe Stabilität gegenüber Ausbleichen der Absorption. Die Photostabilität ist von vielen Faktoren abhängig: Lösungsmittel, Wellenlänge der Bestrahlung, Konzentration oder dem Vorhandensein von Sauerstoff. HTIs besitzen eine sehr hohe

Photostabilität, *Yamaguchi et al.* untersuchten die Stabilität von zwei HTI Derivaten, welche in Abbildung 30 abgebildet sind.^[49] Dazu wurden diese HTIs in Benzol gelöst (Absorptionsintensität ca. 0,2) und mit den Wellenlängen 406 und 480 nm jeweils in den PSS geschaltet. Bei beiden HTIs waren nach ca. 10^4 Zyklen keine Absorption mehr vorhanden, das dauerhafte Bestrahlen führte zu einer Zerstörung des HTIs. In der Literatur wird eine [2+2] Cycloaddition vorgeschlagen, wie in Schema 28 gezeigt ist.^[208-209] Zugabe von fünffachem Überschuss an DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) verlängerte die Lebensdauer auf ca. 10^6 Zyklen. DABCO ist ein Radikalfänger von Singulett Sauerstoff und kann somit die Lebensdauer von Farbstoffen verlängern.^[210]

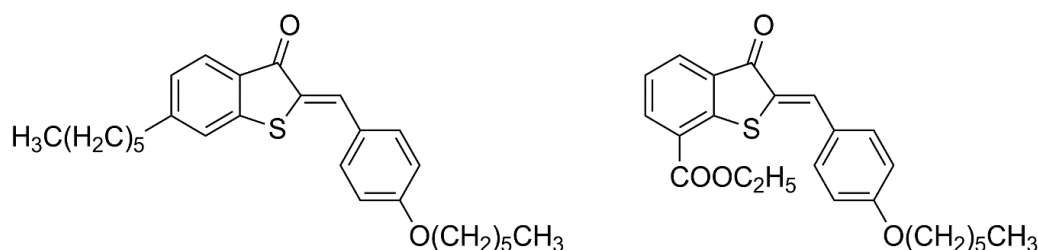


Abbildung 30: HTIs, die von *Yamaguchi et al.* auf ihre Photostabilität getestet wurden.

Für die Messung der Stabilität wurde HTI **Z-14** verwendet. Dieser wurde dazu in DMSO gelöst ($Abs = 0,63$ bei 420 nm) und mit zwei LEDs (405 nm, 490 nm) abwechselnd in den PSS geschaltet. Dazu wurde ein programmierbares *Arduino Board*, konstruiert von *Christian Petermayer*, verwendet, welches in bestimmten Zeitintervallen die Probe im Wechsel mit den zwei LEDs bestrahlt. Ein Zyklus besteht aus dem Bestrahlen in den PSS bei 405 nm (*Z/E*-Isomerisierung) gefolgt von der Bestrahlung in den PSS bei 490 nm (*E/Z*-Isomerisierung). Nach einigen Zyklen wurde jeweils ein Absorptionsspektrum gemessen und somit die Stabilität berechnet. In Abbildung 31 ist der Verlust der Absorption bei 420 nm dargestellt. Aufgrund der sehr langen Versuchszeit wurde der Versuch nach 350 Zyklen abgebrochen. Nach dieser Zeit hat das HTI **14** nur ca. 5% seiner Absorption verloren. Bei einem linearen Abfall der Absorption würde das heißen, dass nach ca. $6,6 \cdot 10^3$ Zyklen keine Absorption mehr vorhanden ist. Diese Zahl liegt knapp unterhalb den Messergebnissen von *Yamaguchi*.^[49] Zum Vergleich dazu verliert unsubstituiertes Azobenzol nach $5 \cdot 10^2$ Wiederholungszyklen 50% der Absorption.^[211]

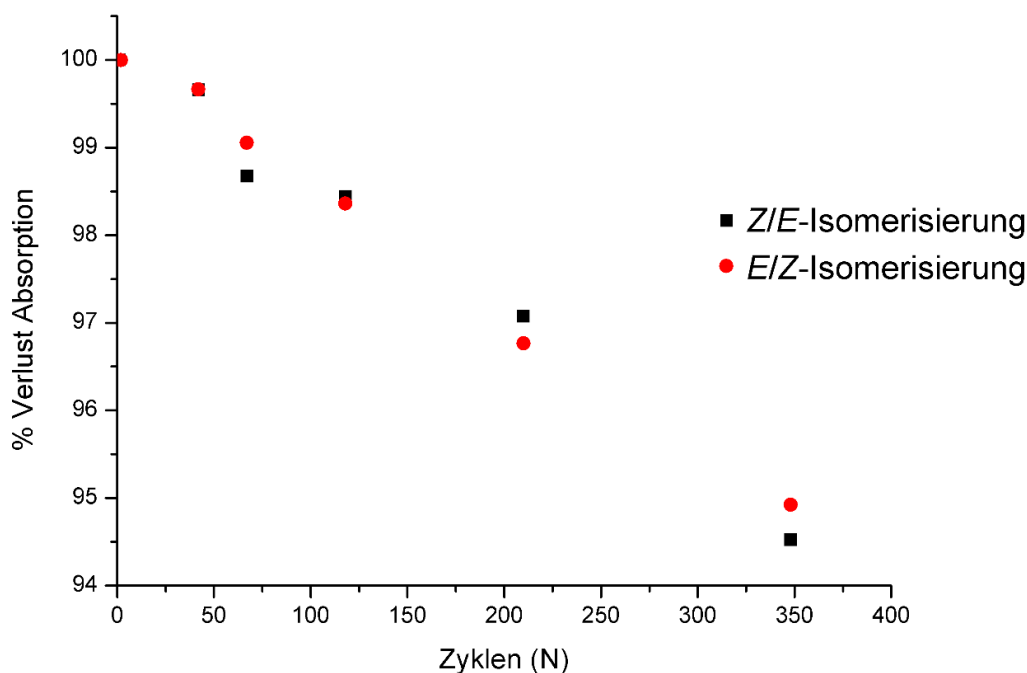


Abbildung 31: Der Graph zeigt den Verlust der Absorption der Isomere von HTI **14**. Der Verlust der Absorption bezieht sich auf die jeweiligen gemessenen Absorptionen im PSS bei 405 nm (*Z/E*-Isomerisierung) und bei 490 nm (*E/Z*-Isomerisierung) im Vergleich zu den Absorptionen im PSS beim Start der Messung. Mit zwei LEDs wurde abwechselnd in den PSS geschaltet.

Ein zweiter Versuch zur Photostabilität wurde durchgeführt. Dazu wurde im Photoisomerisierungs-Messaufbau der Arbeitsgruppe *Riedle* HTI **Z-14** in DMSO mit einer LED (420 nm) dauerhaft bestrahlt und in regelmäßigen Abständen ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Dadurch kann berechnet werden, wie viele Photonen von den Molekülen absorbiert wurden und somit nach wie vielen Anregungen das Molekül ausbleicht.

Die Anzahl an emittierten Photonen der LED (N_{ph}) kann folgendermaßen berechnet werden,

$$N_{ph} = \frac{P \Delta t}{E} \quad \text{Formel 6}$$

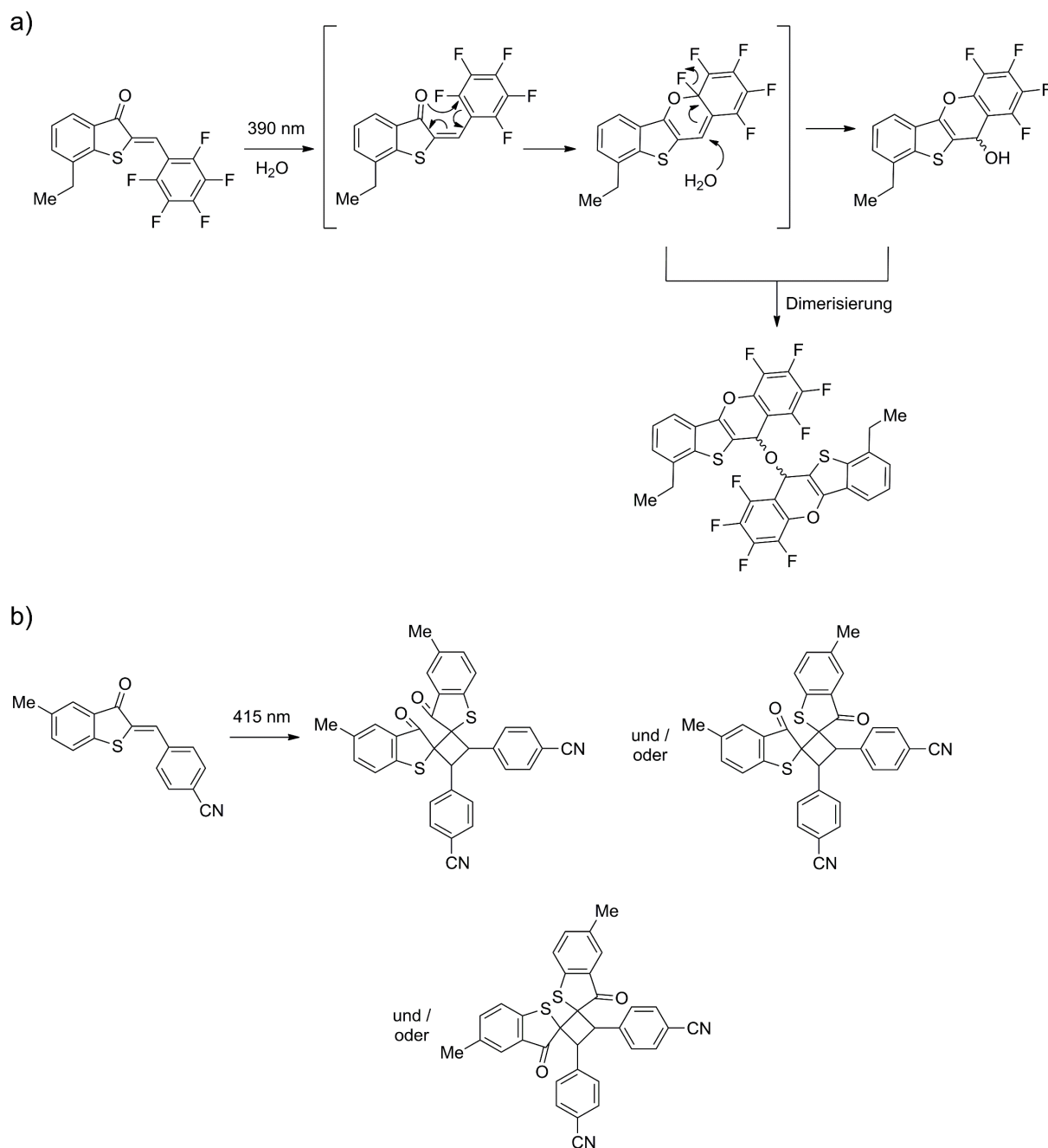
wobei P der Leistung der LED entspricht, Δt der Zeit der Bestrahlung und E der Energie des Lichts bei der Wellenlänge der LED. Reflexion von 4% bei Ein- und Austritt des Lichts an der Küvettenoberfläche wurde von der Leistung P subtrahiert.

Die Anzahl an HTI Molekülen (N_{HTI}) in der Küvette lässt sich wie folgt berechnen,

$$N_{HTI} = N_A V c \quad \text{Formel 7}$$

wobei N_A der Avogadro Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V dem Volumen in der Küvette und c der Konzentration der Lösung entspricht. Aus dem Verhältnis N_{Ph} / N_{HTI} kann die Anzahl der Anregung berechnet werden. Jedoch führt nicht jedes Photon, welches auf ein Molekül trifft, zu einer Anregung. Die Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu absorbieren ist gleich Null wenn das Übergangsdipolmoment des Moleküls senkrecht zur Polarisierung des Photons steht. Wie viele Moleküle daher bei Bestrahlung mit Licht von einem Photon getroffen wurden, aber aufgrund der Polarisierung nicht angeregt werden konnten, konnte nicht bestimmt werden. Daher wurde die Anzahl der berechneten Anregungen mit der Isomerisierungsquantenausbeute ϕ_{ZE} multipliziert.

Dadurch wurde die minimale Anzahl an Anregungen berechnet. Nach 494 Anregungen pro HTI ist ca. 4% der Absorption ausgeblieben. Unter der Annahme, dass der Abfall der Absorption linear ist, wie Yamaguchi *et al.* zeigte, könnte HTI **14** ca. 11760 mal angeregt werden, bis keine Absorption mehr vorhanden wäre.^[49]



Schema 28: (a) HTIs bleichen bei dauerhafter Bestrahlung aus. Perfluorierte HTIs können einen intramolekularen Ringschluss im *E*-isomeren Zustand eingehen und dimerisieren wie *Tanaka et al.* zeigte.^[209] (b) *Schadendorf* schlug diesen Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition von HTIs unter Bestrahlung vor.

Tanaka et al. synthetisierten einen am Stilbenfragment perfluorierten HTI (Schema 28a).^[209] Bei Bestrahlung des HTIs mit Licht einer Wellenlänge von 390 nm, wurde ein komplettes Ausbleichen der Lösung nach 30 min festgestellt. Durch ¹H-NMR und IR Spektroskopie, Elementaranalytik sowie Massenspektrometrie konnten zwei Produkte charakterisiert werden. Durch die *Z/E*-Isomerisierung kann eine pericyclische Reaktion erfolgen. Dieses Intermediat kann durch H₂O nukleophil angegriffen

werden und anschließend dimerisieren. Werden die Fluor-Atome in *ortho*-Positionen zum Beispiel durch Wasserstoff-Atome ersetzt, findet eine normale *Z/E*- und *E/Z*-Isomerisierung statt.

Torsten Schadendorf von der Arbeitsgruppe Rück-Braun schlug eine [2+2]-Photodimerisierung vor, wie in Schema 28b gezeigt wird.^[212] Bei sehr langer Bestrahlung von HTIs dimerisieren nicht nur elektronenarme HTIs, sondern auch HTIs ohne Substitution am Stilbenfragment.

5.7 Design

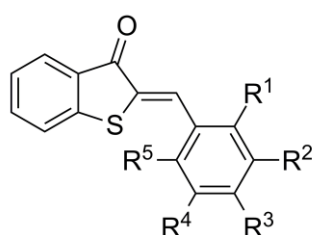
Anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, können die Einflüsse von verschiedenen Substituenten auf die Eigenschaften von HTIs wie folgt abgeschätzt werden:

- Rotverschobene Absorptionen werden bei planaren HTIs durch starke Elektrondonoren in der *para*-Position des Stilbenfragments erhalten. Die stärkste Rotverschiebung wurde durch Julolidin als Stilbenfragment erreicht (CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{max}} = 513 \text{ nm}$, DMSO: $\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$). HTIs mit längerwelligen Absorptionsmaxima, könnten z.B. durch zusätzliche Substitution des Thioindigofragments erhalten werden.
- Thermische Stabilitäten der *E*-Isomere können durch mehrfache Substitution von Methylgruppen erhöht werden. Freie Aktivierungsenthalpien von größer als 32 kcal mol^{-1} können durch eine Verdrehung zwischen Stilben- und Thioindigofragment erreicht werden. Starke Elektrondonoren am Stilbenfragment verringern die thermischen Stabilitäten der *E*-Isomere signifikant.
- Effiziente Schaltvorgänge von HTIs können bisher nicht rational vorhergesagt werden. Die Isomerisierungsquantenausbeuten sind oft unabhängig von den Substitutionsmustern und der Positionen am Stilbenfragment. TICT Derivate (HTI **Z-11** und **Z-12**) besitzen in unpolaren Lösungsmitteln hohe $\phi_{\text{Z/E}}$ -Werte. In polaren Lösungsmitteln sind die Werte sehr gering (siehe Kapitel 7.5.1 und 8.4.1). Auch HTIs **14** – **16** zeigen sehr effiziente Isomerisierung mit hohen $\phi_{\text{Z/E}}$ -Werte unabhängig vom Lösungsmittel. $\phi_{\text{E/Z}}$ -Werte wurden für die meisten HTIs nicht bestimmt. Jedoch steigen diese mit steigender Donorstärke in *para*-Position am Stilbenfragment (HTIs **1** – **8**).
- Eine Kontrolle der Bewegung kann durch die Wahl des Lösungsmittels bei TICT Derivaten geschaffen werden. In unpolaren Lösungsmitteln findet eine sehr effiziente Doppelbindungsisomerisierung statt, in polaren Lösungsmitteln dagegen eine Drehung um die C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment (siehe Kapitel 7.5.1 und 8.4.1).

- Substituenten am Stilbenefragment führen mit steigender Elektronendonsärke zu einer Beschleunigung der Photoisomerisierung, solange die Donorstärke nicht kleiner als ca. $\sigma^+ = -1.1$ (siehe Kapitel 6.5).

6 Einfluss von Substituenten auf die Photoisomerisierung

Der Einfluss von verschiedenen Elektronendonoren und -akzeptoren in *para*- und *ortho*-Position wurde in diesem Kapitel auf die photophysikalischen Eigenschaften der HTIs untersucht. Dazu wurde eine Serie von HTIs mit verschiedenen Substituenten synthetisiert, welche in Abbildung 32 gezeigt sind. In Zusammenarbeit mit *Benjamin März* und *Elena Samoylova* aus der Gruppe von *Wolfgang Zinth* und *Sven Oesterling* aus der Gruppe von *Regina de Vivie-Riedle* wurde ein ausführlicher Mechanismus der Photoisomerisierung für substituierte HTIs entwickelt. Die folgenden Messungen und Ergebnisse wurden in *Chemistry – A European Journal* veröffentlicht.^[3]



HTI	R ¹	R ³
1	H	Br
2	H	H
3	H	Me
4	H	SMe
5	H	OMe
6	H	NH ₂
7	H	NMe ₂
9	OMe	OMe
10	SMe	SMe

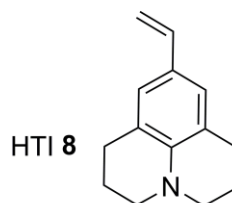


Abbildung 32: HTIs **1** – **10** mit verschiedenen Substituenten am Stilbenfragment.

Für die Serie von HTIs **1** – **8** wurden verschiedene Elektronendonoren und -akzeptoren in *para*-Position am Stilbenfragment verwendet. HTIs **9** und **10** besitzen eine zweifache Substitution, sowohl in *para*- als auch *ortho*-Position. Die verschiedenen Substituenten sind unterschiedlich starke Elektronendonoren und Akzeptoren. Die Donor- oder Akzeptorstärken werden durch die Hammettsche Substituentenkonstanten σ und σ^+ beschrieben und variieren in HTIs **1** – **10** von 0,23 bis –2,03 (Tabelle 8).

6.1 Substituenteneffekte im Allgemeinen

Induktive Effekte beschreiben die Polarisierbarkeit einer chemischen Bindung, verursacht durch die inhärenten Elektronegativitäten der Bindungspartner oder ihrem Hybridisierungsgrad. Verschiedene Substituenten können die Elektronendichte am substituierten C-Atom erhöhen (+I-Effekt) oder die Elektronendichte erniedrigen (–I-Effekt). Der +I-Effekt beschreibt eine Erhöhung der Elektronendichte, nicht die Ausbildung einer positiven Ladung. Substituenten, die Atome mit größeren Elektronegativitäten als den Kohlenstoff beinhalten (–CO, –OH, –NO₂, –NH₂, –COOH, –CN) oder auch Halogenatome besitzen einen –I-Effekt. Alkylsubstituenten dagegen wirken mit einem +I-Effekt auf benachbarte Kohlenstoffe.

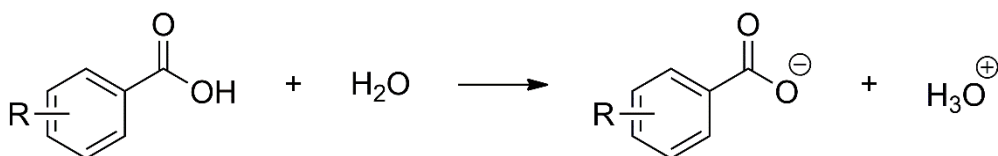
Mesomere Effekte entstehen durch Konjugation innerhalb von π -Systemen sowie durch freie Elektronenpaare. Die Erhöhung der Elektronendichte durch mesomere Substituenten wird durch den +M-Effekt und die Erniedrigung durch den –M-Effekt charakterisiert. Direkt gebundene Substituenten mit freien Elektronenpaare besitzen meist einen +M-Effekt, Substituenten mit π -System und vor allem mit elektronegativen Elementen üben oft einen –M-Effekt aus. In Tabelle 7 sind Substituenten mit ihren induktiven und mesomeren Effekten angegeben.

Tabelle 7: Einteilung verschiedener Substituenten in induktive (–I und +I) und mesomere (–M und +M) Effekte.^[213]

induktiv	–I-Effekt	+I-Effekt
	–NR ₃ ⁺	–CR ₃
	–CF ₃	–SiR ₃
		–CO ₂ [–]
induktiv und mesomer	–I- und –M-Effekt	+I- und +M-Effekt
	–CN	–O [–]
	–COR, –COX	
	–NO ₂	
	–SO ₂ R	
	–I- < +M-Effekt	–I- > +M-Effekt
	–NR ₂	–Hal
	–OR	
	–NHCOR	
	–SR	
	–Phenyl	

6.2 Hammett Korrelation

Reaktionsmechanismen sind abhängig von elektronischen Effekten der Substituenten, wie zum Beispiel die Hydrolyse von Estern (Schema 29). Um diesen Einfluss messbar zu machen, entwickelte *Luis Planck Hammett* einen linearen Zusammenhang zwischen der chemischen Natur des Reaktanten und dem Logarithmus der Reaktionsenthalpie oder Reaktionsgeschwindigkeit. Solch ein linearer Zusammenhang zwischen Serien verwandter Reaktionen wird allgemein als lineare freie Enthalpie-Beziehung (LFER, engl. *linear free energy relationship*) bezeichnet.^[214-215] Bei alkalischer Hydrolyse von substituierten Benzoesäureestern verglich *Hammett* deren pK_a -Wert mit ihrer Hydrolysegeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse verändert sich im gleichen Maße wie die Acidität der Benzoesäure durch Substitution. Sowohl die Acidität, die thermodynamische Eigenschaft, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit (kinetische Größe) sind mit der Art der Substitution in einem linearen Zusammenhang verknüpft. Durch die Hammett-Gleichung lassen sich ähnliche Korrelationen bei unterschiedlichen Reaktionen aufstellen.



Schema 29: Die Ionisierung unterschiedlich substituierter Benzoesäuren in Wasser diente *Hammett* als Bezugsreaktion für seine Korrelation. X bezeichnet einen beliebigen Substituenten. *Hammett* stellte hier einen linearen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und verschiedene Substituenten in *meta*- und *para*-Position auf.

Mit Hilfe der Hammett-Gleichung (Formel 8) wird die Geschwindigkeitskonstante k in Zusammenhang mit der Substituenten- und Reaktionskonstante gesetzt,

$$\log \left(\frac{k_R}{k_H} \right) = \sigma \cdot \rho \quad \text{Formel 8}$$

wobei k_R die Geschwindigkeitskonstante für das mit X substituierte Molekül, k_H die Geschwindigkeitskonstante für das unsubstituierte Molekül, σ Hammettsche Substituentenkonstante sowie ρ die Hammettsche Reaktionskonstante ist.

Die Substituentenkonstante σ charakterisiert die Eigenschaften Elektronendichte abzugeben oder aufzunehmen, also als Elektronendonator oder -akzeptor zu agieren. Positive σ Werte stehen für Elektronenakzeptoren, negative für Donoren. σ Werte für *ortho*-Positionen stehen nicht zur Verfügung,

da sterische Wechselwirkungen mit der Säurefunktion die Reaktionskinetik zusätzlich beeinflussen. σ Werte verschiedener Substituenten sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Die Hammettsche Reaktionskonstante ρ ist spezifisch für die jeweilige Reaktion und zeigt, wie sensitiv die Reaktion auf unterschiedliche Substituenten ist. Ein negativer Wert der Reaktionskonstante ρ zeigt die Entwicklung von positiver Ladung am Reaktionszentrum an. Ein positiver Wert zeigt den Aufbau von negativer Ladung oder das Verschwinden von positiver Ladung an. ρ kann als Maß für die Änderung der Ladungsdichte während der Ausbildung eines Übergangszustandes angenommen werden.^[216]

σ^+ und σ^- Werte berücksichtigen die direkte Konjugation durch die Substituenten besser als die reinen σ Werte. Einige Zwischenstufen verlaufen über sp^2 -hybridisierte anionische oder kationische Zustände, die durch Substituenten in *para*-Stellung mesomer stabilisiert werden können. Substituenten in *meta*-Stellung können nur über induktive Effekte stabilisieren. Bei Zwischenstufen mit negativer Ladung können vor allem $-M$ -Substituenten die Elektronendichte im System delokalisieren, wodurch es zu einer Stabilisierung kommt. In diesem Fall werden oft σ^- Werte benutzt. $+M$ -Substituenten stabilisieren positive Ladungen der Zwischenstufen durch Erhöhung der Elektronendichte; σ^+ Werte werden hierfür benutzt. (Abbildung 33). Durch Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeiten gegen σ , σ^+ oder σ^- kann bestimmt werden, über welche Zwischenstufe eine Reaktion am wahrscheinlichsten abläuft.

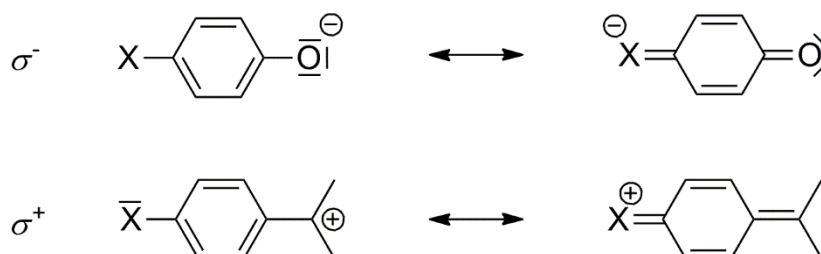


Abbildung 33: σ^+ und σ^- Werte werden bei Reaktionen verwendet, deren Zwischenstufen über anionische oder kationische Zustände läuft. Dabei stabilisieren $-M$ -Substituenten, hier als X (CN, COR, COX, NO_2 , SO_2R) dargestellt, negative Ladung und $+M$ -Substituenten, wie zum Beispiel NR_2 , OR, NHCOR , SR, Phenyl, positive Ladungen.

Das Konzept von LFER beruht oft auf der Quantifizierung der chemischen Reaktivität oder chemischer Gleichgewichte im Grundzustand. In der Literatur findet man jedoch auch die Verwendungen der Hammett Konstanten σ , σ^+ oder σ^- für die Beschreibung von elektronisch angeregten Reaktionen. Eine neue Einführung der Konstante σ^{hv} in der Photochemie durch *McEwen et al.* hat sich nicht durchgesetzt.^[217] *Cordes et al.* publizierte die Verwendung von Hammett Konstanten bei der HTI Photoisomerisierung.^[139] In einer Studie wurden Zeitkonstanten der *Z/E*- und *E/Z*-Isomerisierung von

HTIs mit verschiedenen Substituenten wie Akzeptoren und mäßig starken Donoren (σ^+ : -0,78 – 0,66) durch transiente Absorptionsspektroskopie erhalten. Durch die Zeitkonstanten der Isomerisierungen konnte der Einfluss von Substituenten auf den angeregten Zustand gezeigt werden. Elektronendonierende Gruppen stabilisierten den S_2 Zustand, wodurch die Barriere zwischen S_1 und S_2 Zustand geringer wurde und folglich die *Z/E*- und *E/Z*-Isomerisierung schneller. Bei Elektronenziehenden Substituenten wurde der S_2 Zustand destabilisiert, die Barriere wurde erhöht und somit wurden die Photoisomerisierungen in beide Richtungen langsamer.

Tabelle 8: Hammett Konstanten σ , σ^+ und σ^- für verschiedene Substituenten in *meta*- oder *para*-Positionen.^[218] Elektronendonoren besitzen negative Werte, Akzeptoren besitzen positive Werte.

Substituent	σ	σ^+	σ^-
H	0	0	0
<i>m</i> -CH ₃	-0,07	-0,07	-0,03
<i>p</i> -CH ₃	-0,17	-0,31	-0,15
<i>m</i> -Br	0,39	0,41	-
<i>p</i> -Br	0,23	0,15	0,28
<i>m</i> -OH	0,12	-0,04	-
<i>p</i> -OH	-0,37	-0,92	-
<i>m</i> -OCH ₃	0,12	0,05	0,13
<i>p</i> -OCH ₃	-0,27	-0,78	-0,14
<i>m</i> -SCH ₃	0,15	0,16	0,19
<i>p</i> -SCH ₃	0,00	-0,60	0,17
<i>m</i> -NO ₂	0,71	0,67	-
<i>p</i> -NO ₂	0,78	0,79	1,24
<i>m</i> -NH ₂	-0,16	-0,16	-0,02
<i>p</i> -NH ₂	-0,66	-1,30	-0,15
<i>m</i> -N(CH ₃) ₂	-0,15	-	0,04
<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	-0,83	-1,70	-0,12
<i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	0,88	0,36	0,85
<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	0,82	0,41	0,70
Julolidin	-	-2,03 ^[203]	-

6.3 Hammett Korrelationen für die Photoisomerisierung von HTIs mit starken Donorsubstituenten

HTIs **1** – **8** beinhalten Substituenten in *para*-Position, **9** und **10** eine zweifache Substitution in *para*- und *ortho*-Position. Von HTIs **1** – **10** wurden die photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden Absorptions-, Extinktions- und Fluoreszenzdaten, die Isomerenverhältnisse im PSS bei verschiedenen Wellenlängen, die thermische Stabilität der *E*-Isomere sowie die Quantenausbeuten und Geschwindigkeiten der *Z/E*- und *E/Z*-Isomerisierung in CH₂Cl₂ gemessen. Für letzteres wurden transiente Absorptionsspektren durch Benjamin März und Elena Samoylova der Arbeitsgruppe Zinth aufgenommen und daraus die Zeitkonstanten der Photoisomerisierung ermittelt. Da es nur Hammett Konstanten für *para*- und *meta*-Substituenten gibt, werden im Folgenden die meisten Ergebnisse nur für HTIs **1** – **8** diskutiert.

6.3.1 Absorption und Fluoreszenz

Die Absorptionen und Fluoreszenzen der *Z*- und *E*-Isomere von HTIs **1** – **10** wurden in CH₂Cl₂ untersucht. Die Absorptionsspektren der *Z*-Isomere wurde normiert und in Abbildung 34 dargestellt. Die Substituenten in *para*-Position (R³) variieren von Elektronenakzeptor (Br σ^+ : 0,15) bis zu sehr starken Donoren (Julolidin σ^+ : -2,03).

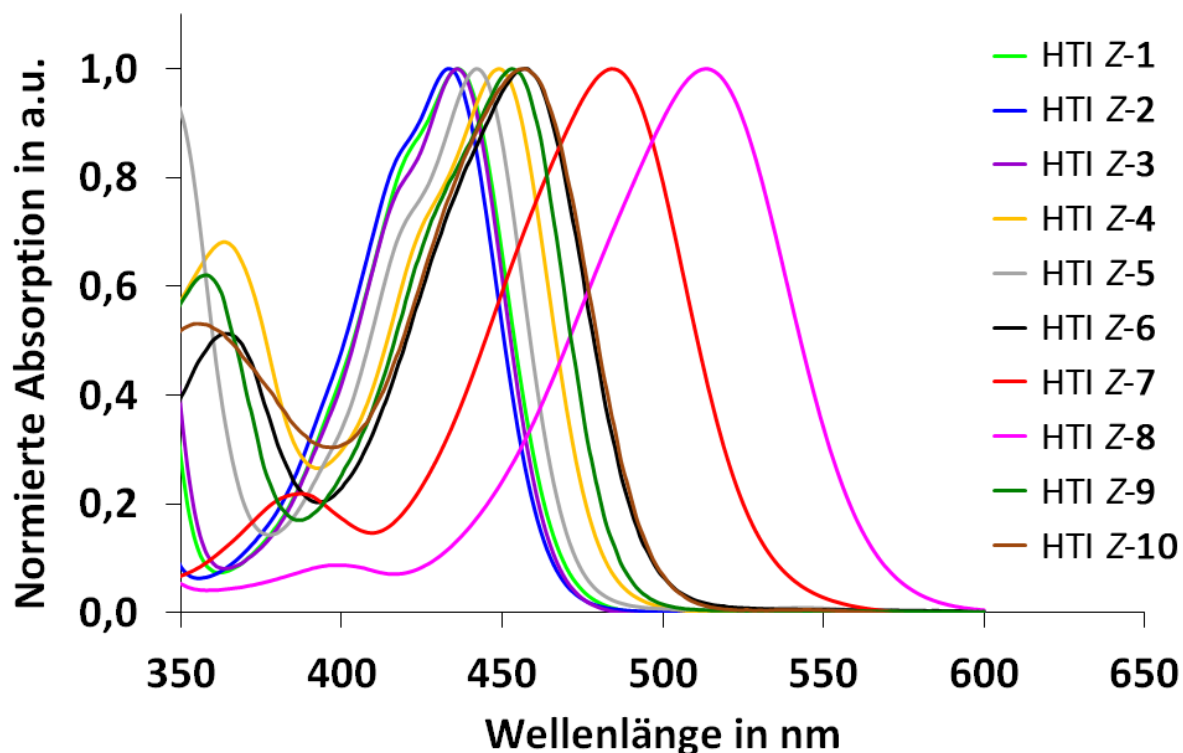


Abbildung 34: Absorptionsspektren der *Z*-Isomere von HTIs **1** – **10** in CH₂Cl₂. Die Absorptionssmaxima wurden normiert.

Bei der Betrachtung der Absorptionsmaxima der HTIs **1** – **8** fällt auf, dass die Maxima der *Z*-Isomere von HTIs **1** – **5** mit mäßig starken Donoren (**1** R³: Br, **5** R³: OMe) nicht stark bathochrom verschoben sind, jedoch die Maxima der HTIs **6** – **8** mit starken Donoren (**6** R³: NH₂, **8**: Julolidin) eine starke bathochrome Verschiebung aufweisen. Bei HTI *Z*-**9** ist eine doppelte Substitution von Methoxygruppen (R¹, R³, $\lambda_{\text{max}} = 453$ nm) zwar im Gegensatz zu HTI *Z*-**5** (R³: OMe, $\lambda_{\text{max}} = 442$ nm) um 11 nm zu längeren Wellenlängen verschoben, aber der Effekt ist gering, wenn man das Absorptionsmaxima von HTI *Z*-**6** (R³: NH₂) bei 457 nm zum Vergleich betrachtet. Bei HTI *Z*-**10** mit zweifachen Substitution von Thiomethylgruppen (R¹, R³, $\lambda_{\text{max}} = 457$ nm) ist der Effekt ebenfalls gering, hier ist das Maximum im Vergleich zu HTI *Z*-**4** (R³: SMe, $\lambda_{\text{max}} = 449$ nm) nur um 8 nm bathochrom verschoben.

Tabelle 9: HTIs **1** – **10** und deren Absorptionsmaxima (S₀-S₁) der *Z*- und *E*-Isomer sowie die Fluoreszenzmaxima (S₁-S₀) der *Z*-Isomere.

HTI	R ¹	R ³	σ^+	Z-Isomer S ₀ -S ₁		Z-Isomer S ₁ -S ₀		<i>E</i> -Isomer S ₀ -S ₁	
				λ_{max} in		λ_{max} in		λ_{max} in	
				nm	eV	nm	eV	nm	eV
1	-	Br	0,15	436	2,84	495	2,50	454	2,73
2	-	H	0	433	2,86	490	2,53	457	2,71
3	-	Me	-0,31	436	2,84	488	2,54	461	2,69
4	-	SMe	-0,60	449	2,76	495	2,50	459	2,70
5	-	OMe	-0,78	442	2,81	485	2,56	467	2,65
6	-	NH ₂	-1,30	457	2,71	513	2,42	488	2,54
7	-	NMe ₂	-1,70	484	2,56	549	2,26	513	2,42
8	-	Julolidin	-2,03	514	2,41	584	2,12	543	2,28
9	OMe	OMe	-	453	2,74	509	2,44	467	2,65
10	SMe	SMe	-	457	2,71	514	2,41	466	2,66

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen den Hammett Konstanten und den Absorptions- und Fluoreszenzenergien der substituierten HTIs zu überprüfen, wurden die einzelnen Absorptionsmaxima der *Z*- und *E*-Isomere von HTIs **1** – **8** sowie die Fluoreszenzmaxima der *Z*-Isomere in Elektronenvolt gegen die Hammett Konstante σ^+ aufgetragen (Abbildung 35). HTIs *Z*-**9** und *Z*-**10** werden hierbei nicht in Betracht gezogen, da für *ortho*-Substituenten keine Hammett Konstanten vorhanden sind. In vorherigen Studien wurde bereits gezeigt, dass eine Zusammenhang zwischen den Zeitkonstanten der Photoisomerisierung und der Hammett Konstante σ^+ eine bessere Korrelation ergab, als die Verwendung von σ . Lineare Trends der Absorptionsenergien der *Z*- und *E*-Isomere sind bei HTIs **1** – **8** vorhanden. Dabei verhalten sich mäßig starke Donoren und starke Donoren unterschiedlich. Es zeigt

sich das bei den *Z*-Isomeren der HTIs mit mäßig starken Donoren (**1** – **5**) die Anregungsenergien nur geringfügig sinken, starken Donoren (**6** – **8**) jedoch zu einer starken Erniedrigung der Anregungsenergien führen. Die *E*-Isomere zeigen das gleiche Verhalten wie die *Z*-Isomere: bei mäßig starken Donoren kommt es zu einem geringfügigem Absinken der Absorptionsenergien, bei starken Donoren tritt ein starkes Absinken auf. Ähnlich verhalten sich die Fluoreszenzenergien der *Z*-Isomere. Hier beobachtet man bei mäßig starken Donoren (**1** – **5**) nur eine geringe Änderung der Fluoreszenzenergie (in diesem Fall eine Zunahme mit steigender Donierung), wohingegen starke Donoren (**6** – **8**) zu einer drastischen Abnahme der Fluoreszenzenergien führen. Die Fluoreszenzenergien der *E*-Isomere waren nicht messbar, da die *E*-Isomere generell eine noch geringe Fluoreszenz aufweisen als die der *Z*-Isomere und im allgemeinen keine reinen *E*-Isomere durch Bestrahlung erhalten wurden.^[150] Bei einem Gemisch aus *Z*- und *E*-Isomere überlagert die Fluoreszenz der *Z*-Isomere die der *E*-Isomere. Daher müssten die *Z*- und *E*-Isomere durch Chromatographie (HPLC) getrennt werden, um die Fluoreszenz des reinen *E*-Isomers zu messen. Aufgrund des hohen Aufwandes wurde davon abgesehen.

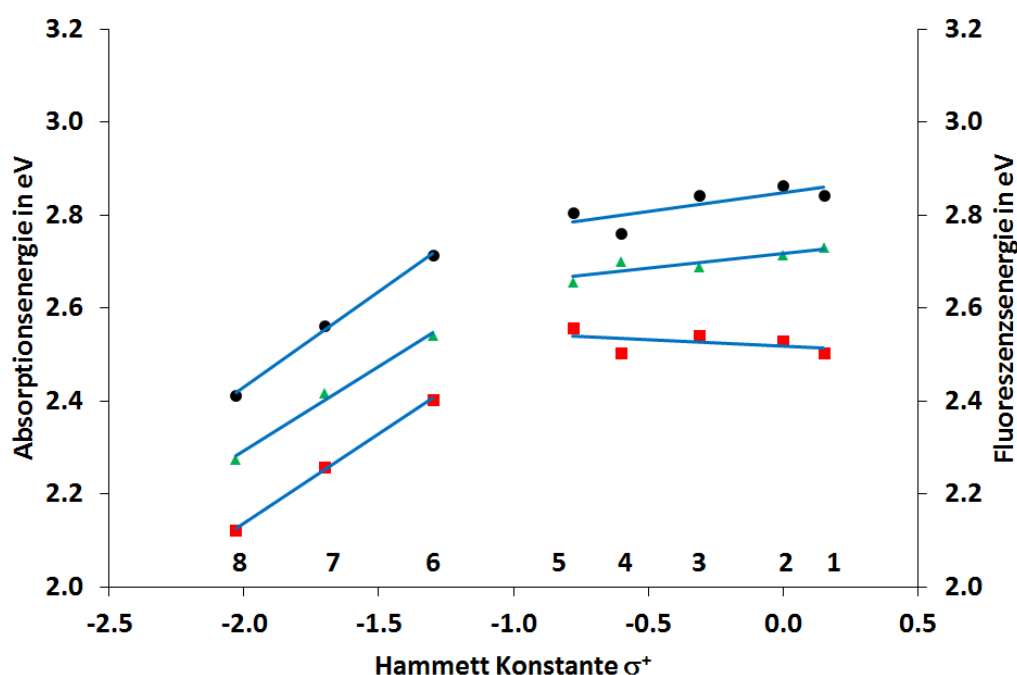


Abbildung 35: Absorptionsenergien der *Z*- und *E*-Isomere sowie Fluoreszenzenergien der *Z*-Isomere in eV von HTIs **1** – **8**. ● zeigen die Absorptionsenergien der *Z*-Isomere; ▲ zeigen Absorptionsenergien der *E*-Isomere und ■ zeigen die Fluoreszenzenergien der *Z*-Isomere. HTIs **1** – **5** liegen auf einer Gerade mit geringer Steigung, die Absorptionsenergien der *Z*- und *E*-Isomere sinken leicht ab. Die Fluoreszenzenergien der *Z*-Isomere steigen leicht an. HTIs **6** – **8** zeigen größere Einflüsse. Hier ist eine starke negative Steigung des Graphen vorhanden, die Absorptions- und Fluoreszenzenergien sinken mit zunehmender Donorstärke stark ab.

Diese abrupte Änderung der Absorptions- und Fluoreszenzenenergien in Korrelation zur Hammett Konstante σ^+ ist kontraintuitiv, da zu erwarten wäre, dass die Energien sich mit steigender Donorenstärke gleichbleibend verändern würden. Anhand dieser Messdaten können erste Aussagen über den angeregten Zustand gemacht werden. Die Absorptionsenergie entspricht der Energie, die benötigt wird um das Molekül vom S_0 Grundzustand in den FC Bereich anzuregen. Nach dieser Anregung relaxiert das Molekül in das lokale Minimum S_{1MinZ} , aus dem es entweder fluoresziert, oder über eine Barriere in den S_2 Zustand gelangt. Da weder Absorptionen noch Fluoreszenzen der HTIs mit mäßig starken Donoren und Akzeptoren (HTI **1** – **5**) stark variieren, ist von einem ähnlichen FC Bereich und S_{1MinZ} für diese HTIs auszugehen. Dieser Trend ist jedoch bei starken Donoren (HTI **6** – **8**) anders und setzte sich nicht fort. Hier werden der FC Bereich und das lokale Minimum S_{1MinZ} energetisch stark abgesenkt. Cordes *et al.* publizierte eine sehr ähnliche Hammett Korrelation für HTIs mit schwachen Donorsubstituenten.^[139] Diese beinhalteten zusätzlich eine Methylgruppe *para* zum Schwefel am Thioindigofragment. Allerdings wurde bei dieser Studie auf starke Donoren wie NH_2 , NMe_2 verzichtet.

6.3.2 Photostationärer Zustand

In Tabelle 10 sind alle gemessenen Isomerenverhältnisse im PSS bei verschiedenen Wellenlängen für HTIs **1** – **10** aufgelistet. Die maximalen Ausbeuten an *E*-Isomeren liegen zwischen 77 und 94%, bei der Rückisomerisierung liegen die Ausbeuten an *Z*-Isomeren zwischen 79 und 100%. Die Werte sind von dem Lösungsmittel, der Wellenlänge der LED die zur Bestrahlung verwendet wird, der Isomerisierungsquantenausbeuten ($\phi_{E/Z}$ und $\phi_{Z/E}$), sowie der Photochromie abhängig. So ist die *E/Z*-Rückisomerisierung immer effektiver, trotz meist geringeren $\phi_{E/Z}$ (im Vergleich zu $\phi_{Z/E}$), da im langwelligen Bereich der Bestrahlung nur das *E*-Isomer absorbiert. Die erhaltenen Isomerenausbeuten weisen jedoch keinen Zusammenhang zwischen der Stärke der verwendeten Donoren, d.h. der zugehörigen Hammett Konstanten σ^+ auf.

Tabelle 10: Isomerenausbeuten, die nach Bestrahlung von HTIs **1** – **10** (10 mM Lösungen in CD₂Cl₂) mit LEDs verschiedener Wellenlängen erhalten wurden. In Klammern sind die Bestrahlungszeiten sowie die verwendeten Wellenlängen der LEDs angegeben. Isomerenverhältnisse, die mit * markiert wurden, wurden in Toluol-*d*₈ gemessen. ** Die *E/Z*-Rückisomerisierung von HTI **8** konnte nicht gemessen werden, da die Halbwertszeit (*t*_{1/2} = 9 min) zu gering ist.

HTI	% <i>E</i> -Isomer	% <i>Z</i> -Isomer
1	82 (30 min, 420nm)	100 (25 min, 505 nm)
2	94 (60 min, 420 nm)	100 (25 min, 505 nm)
3	81 (60 min, 420 nm)	100 (30 min, 505 nm)
4	84 (30 min, 420 nm)	90 (60 min, 490 nm) teilweise Zersetzung
5	83 (60 min, 420 nm)	100 (120 min, 515 nm)
6	83 (60min, 420 nm)	100 (30 min, 530 nm)
	79 (70 min, 420 nm) *	100 (40 min, 515 nm)*
7	89 (60 min 405nm)	90 (45 min, 530 nm)
8	81 (30 min, 490 nm)*	- **
9	84 (30 min, 420 nm)	100 (60 min, 505 nm)
10	77 (90 min, 420 nm)	79 (40 min, 490 nm) teilweise Zersetzung

6.3.3 Thermische Stabilität der metastabilen *E*-Isomere

Die experimentelle Durchführung und Berechnung der thermischen Stabilitäten der metastabilen *E*-Isomere im Dunkeln, d.h. der freien Aktivierungsenthalpien für die thermische *E/Z*-Isomerisierung ($\Delta G_{E/Z}^*$) ist im Kapitel 18.2.6 beschrieben. In Tabelle 11 sind alle Werte der HTIs **1** – **10** angegeben. Bei der Betrachtung der Werte ist ersichtlich, dass bei stärkeren Donoren die $\Delta G_{E/Z}^*$ Werte sinken. Das Thioindigofragment mit der Carbonylgruppe fungiert als Akzeptor an der thermisch isomerisierenden Doppelbindung, das Stilbenfragment als Donor. Der Donor-Akzeptor Charakter nimmt bei stärkeren Donoren am Stilbenfragment zu und gleichzeitig nimmt durch die zunehmende Konjugation auch der Doppelbindungscharakter ab, was eine geringere thermischen Stabilität und Aktivierungsenthalpie zur Folge hat.^[2]

Tabelle 11: Freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{E/Z}^*$ von HTI **1** – **10** in Toluol- d_8 . Die Werte wurden über ^1H NMR Spektroskopie ermittelt. * Werte wurden durch Absorptionsmessungen bestimmt. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ wurde für 25 °C berechnet.

HTI	$\Delta G_{E/Z}^* / \text{kcal mol}^{-1}$	$t_{1/2}$ (25 °C)
1	30,5	82 J.
2	31,4	349 J.
3	30,9	161 J.
4	27,0	84 T.
5	26,4	26 T.
6	24,6	33 J.
7	24,7	37 J.
8	21,4*	9 Min.
9	24,9	60 Std.
10	26,9	71 T.

6.3.4 Quantenausbeute der Photoisomerisierungen

Die Quantenausbeuten der Z/E und E/Z Photoisomerisierungen wurden von *Oliver Brix* und *Benjamin März* mit einem speziellen Aufbau gemessen, welcher im Kapitel 18.2.7.2 vorgestellt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Alle Quantenausbeuten der Z/E Isomerisierung liegen in CH_2Cl_2 zwischen 14 – 23%. Zwischen der Hammett Konstante σ^+ und ϕ_{ZE} besteht kein linearer Zusammenhang.

Die Quantenausbeuten der E/Z Isomerisierung sind bei schwächeren Donoren oder Akzeptoren geringer (HTIs **1** – **5**) und liegen zwischen 5 – 10%. Bei steigender Donorenstärke (HTIs **6** – **8**) steigen die Quantenausbeuten auf bis zu 33%.

Tabelle 12: Photoisomerisierungsquantenausbeuten $\phi_{Z/E}$ und $\phi_{E/Z}$ von HTIs **1** – **8** in CH₂Cl₂. Werte mit * markiert wurden aus der Literatur entnommen.^[140]

HTI	$\phi_{Z/E}$ / %	$\phi_{E/Z}$ / %
1	18	5
2	23*	5*
3	14	8
4	23	9
5	17	10
6	21	17
7	16	22
8	20	33
9	22	21
10	16	15

6.3.5 Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen

Durch stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren können nur Aussagen über den FC Bereich und S_{1MinZ} Zustand in Bezug auf den S₀ Grundzustand gemacht werden, jedoch nicht über die energetische Lage des S₂ Minimums. Durch die Bestimmung der Photoisomerisierungskinetiken, welche aus zeitaufgelösten Absorptionsspektren berechnet werden, können Rückschlüsse über die Barriere zwischen S₁ und S₂ Zustand getroffen werden. Die transienten Absorptionsänderungen von HTIs **1** – **10** nach ultrakurzer Anregung wurden durch *Benjamin März* und *Elena Samoylova* aus der Arbeitsgruppe von *Wolfgang Zinth* gemessen und ausgewertet.

Für diese Messungen wurden die HTIs **1** – **10** mit ultrakurzen Lichtpulsen (90 fs) einer Wellenlänge von 400 und 480 nm in CH₂Cl₂ angeregt. Eine genaue Beschreibung der Femtosekundenspektroskopie findet sich im Kapitel 18.2.9.1. Die gemessenen transienten Spektren zeigen die Absorptionsänderung nach einmaliger Lichtanregung und werden als Funktion von Zeit und Wellenlänge abgebildet (Abbildung 36b, d). Ein negativer Wert wird vom Ausbleichen des Grundzustandes (GSB, engl. ground state bleaching) und stimulierter Emission (SE, engl. stimulated emission) verursacht. Ein positives Signal entsteht durch eine Absorptionen der Moleküle in angeregten Zustände (ESA, engl. excited state absorption). Die Reaktionskinetiken wurden durch Fit-Funktionen berechnet und beschreiben die Depopulationsgeschwindigkeit der angeregten Zustände. Für eine detaillierte Auswertung der Zerfallsprozesse wurden die Änderungen der transienten Absorptionen global mit multiexponentiellen Funktionen angepasst. Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse sowie Zerfallsspektren (DAS, engl. decay associated spectrum) der zeitlichen Entwicklung werden so erhalten (Abbildung 36a, c). Durch diese Spektren können spezifische Prozesse den einzelnen Zerfallszeiten zugeordnet werden. Das Offset-Spektrum zeigt die Absorptionsänderung bei unendlich langer Zerfallszeit, entspricht also der Absorption des Produkts der Photoisomerisierung.

6.3.5.1 Z/E Isomerisierung

HTI **5** (R³: OMe) wurde der Übersicht halber für die folgende Diskussion der Ergebnisse als Beispiel gewählt. Die gemessenen transienten Absorptionen von HTI **Z-5** zeigen drei Maxima bei 375, 460 und 545 nm (Abbildung 36b). Alle Signale können den Absorptionen der angeregten Zustände (ESA) zugeordnet werden. Bei ungefähr 400 nm wurde ein negatives Signal dem Ausbleichen des Grundzustandes (GSB) sowie stimulierter Emission (SE) zugeordnet. Die wichtigsten kinetischen Prozesse laufen innerhalb der ersten 10 ps ab. Unmittelbar nach der Anregung des Moleküls, findet der erste Zerfall innerhalb von kurzer Zeit statt. Durch eine globale exponentielle Anpassung wurde eine Zeitkonstante von 0,16 ps berechnet. Dieser Zerfall wird dem Verlassen des populierte FC Bereichs zugeordnet, bei dem schnelle Kernbewegungen und die Umordnung der Lösungsmittelmoleküle stattfinden. Der nächste Zerfall findet innerhalb von 3,6 ps statt und entspricht dem Übergang von vibronisch angeregten Molekülen zurück in den Grundzustand. Dieser Prozess beschreibt die Z/E Isomerisierung mit τ_{ZE} . Nach dieser Zeit wird keine Absorption des angeregten Zustandes mehr beobachtet. Eine dritte Zeitkonstante von 20 ps entspricht der thermischen Relaxation in den Schwingungsgrundzustand von S₀.

Die Messung und Auswertung der Daten der anderen HTIs zeigt das gleiche Muster der Zerfallsspektren wie die von HTI **Z-5**. Bei starken Donoren (HTI **Z-8**) sind GSB und SE zu höheren Wellenlängen verschoben und die Lebensdauer des angeregten Zustandes nimmt im Vergleich zu HTIs mit schwächeren Donoren zu ($\tau_{ZE} = 29$ ps für **Z-8**). Alle Isomerisierungszeiten der HTIs **1 – 10** sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

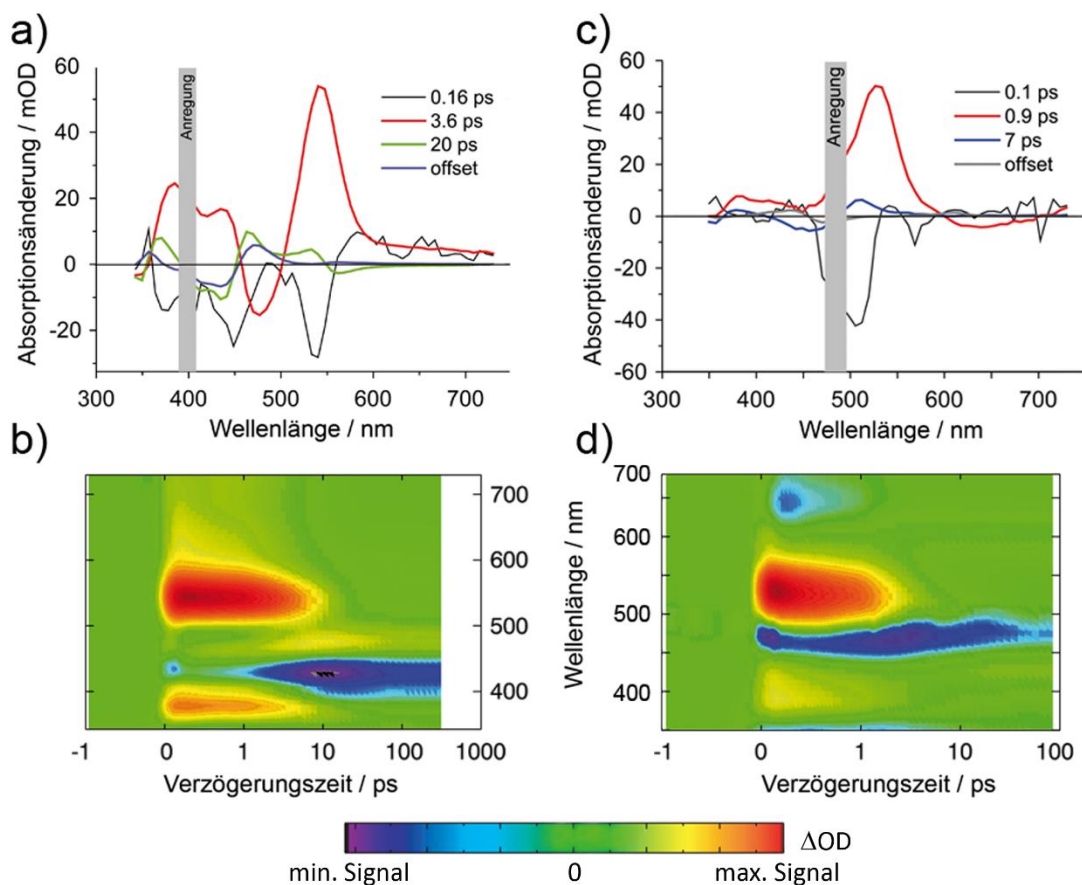


Abbildung 36: (a) Zerfallsspektren (DAS) von HTI Z-5 in CH_2Cl_2 berechnet aus dem globalen Fit der transienten Daten. Die Zeitkonstanten zeigen die Anregung in den FC Bereich (0,16 ps), die Z/E Isomerisierung (3,6 ps), thermischen Relaxation in den Grundzustand S_0 (20 ps) sowie das Offset-Spektrum. (b) Zerfallsspektren von HTI E-5 in CH_2Cl_2 berechnet aus dem globalen Fit der transienten Daten. Die Zeitkonstanten beschreiben die Anregung in den FC Bereich (0,1 ps), die E/Z Isomerisierung sowie das Offset-Spektrum. (c) zweidimensionaler Plot von HTI Z-5. Positive Signale (rot) entsprechen einer ESA, negative (blau) einer GSB oder SE. (d) zweidimensionaler Plot von HTI E-5. Die Abbildungen wurde mit Erlaubnis von Wiley-VCH aus der Publikation *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13984 entnommen.

Die Hammett Gleichung (Formel 8) zeigt eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ($\log(k_R / k_H)$) von der Hammett Konstante σ . Da die Geschwindigkeitskonstante $k_{Z/E}$ aus $1/\tau_{Z/E}$ gebildet wird, gilt somit Formel 9. Die Gleichung gilt sowohl für die Z/E- als auch für die E/Z-Isomerisierung.

$$\log\left(\frac{\tau_{Z/E}(H)}{\tau_{Z/E}(R)}\right) = \sigma \cdot \rho \quad \text{Formel 9}$$

mit $\tau_{Z/E}(H)$ als Zeitkonstante der *Z/E*-Isomerisierung des unsubstituierten HTI, $\tau_{Z/E}(R)$ als Zeitkonstante der *Z/E*-Isomerisierung des mit R substituierten HTI und σ als Hammett Konstante des Substituenten R.

Um einen Zusammenhang zwischen der Hammett Konstante σ und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu überprüfen, werden $\log(\tau_{Z/E}(H)/\tau_{Z/E}(R))$ gegen σ in einem Graph aufgetragen. Bei Verwendung von σ ist keine linearer Trend sichtbar (Abbildung 37a, b), wie bereits in der Literatur für verwandte Messungen beschrieben.^[139] Die Verwendung der Hammett Konstante σ^+ ist dann sinnvoll, wenn Substituenten positive Ladungen oder Teilladungen stabilisieren können. Bei HTIs ist es bekannt, dass der Übergangszustand partiell geladen ist, eine positive Ladung befindet sich am Stilbenfragment und eine negative am Thioindigofragment.^[139-140] Bei Verwendung der Hammett Konstante σ^+ ist tatsächlich ein linearer Zusammenhang vorhanden (Abbildung 37c, d). Hier nimmt die Steigung des Graphen bei mäßig starken Akzeptoren und Donoren R (HTI **1** – **5**, $\sigma^+ > -0,78$) zu, die Photoisomerisierung wird schneller. Unter Verwendung von stärkeren Donoren R (HTI **6** – **8**, $\sigma^+ < -1,30$) wird dieser Trend nicht fortgesetzt. Eine abrupte Änderung ist hier sichtbar, die Steigung nimmt ab und die Photoisomerisierung wird wieder langsamer. Die schnellste Photoisomerisierung wurde für HTI **6** (R³: NH₂) als Substituent ($\tau_{Z/E} = 2,4$ ps, $\tau_{E/Z} = 2,4$ ps) gemessen.

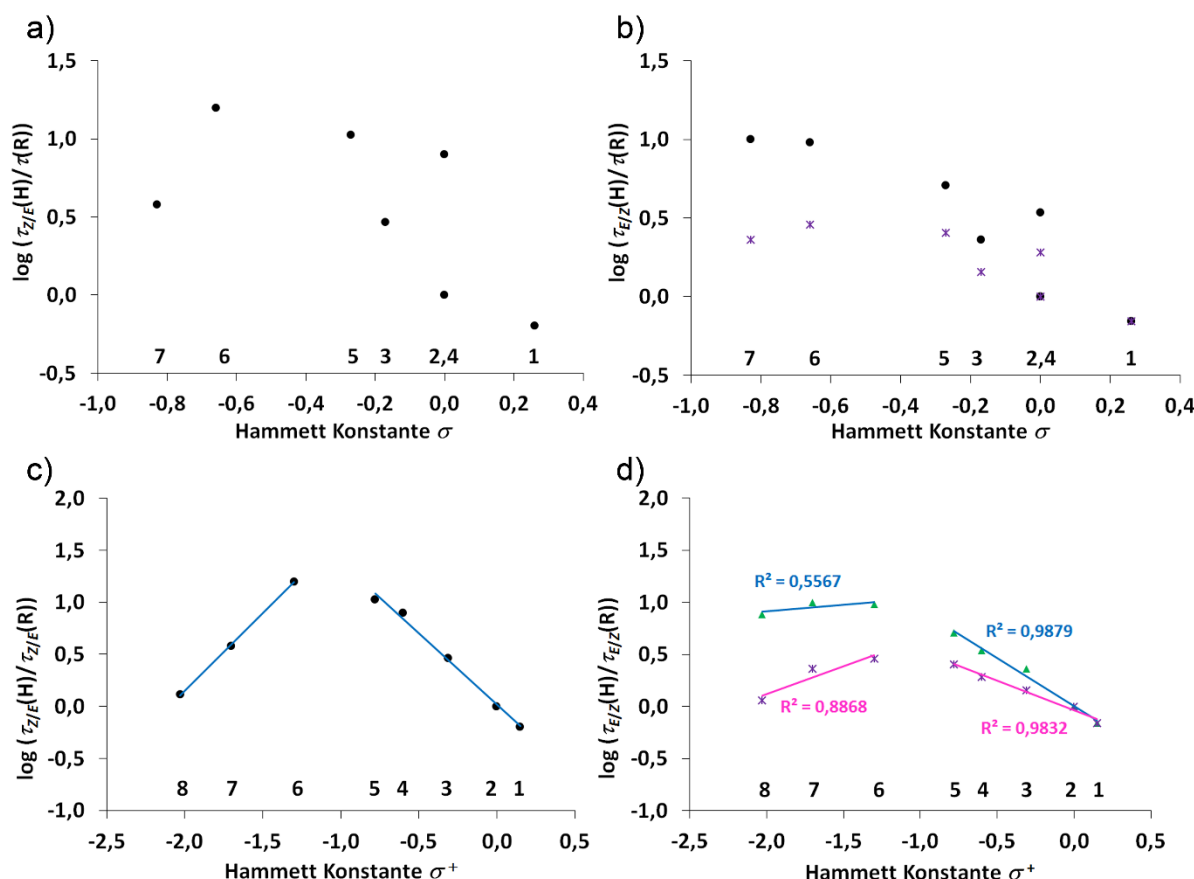


Abbildung 37: Hammett Analyse für die Geschwindigkeit der Photoisomerisierung der Z- und E-Isomere von HTIs 1 – 8 in CH₂Cl₂. (a) zeigt die Geschwindigkeitstrends von verschiedenen Hammett Konstanten σ in Abhängigkeit von $\log(\tau_{Z/E(H)}/\tau_{Z/E(R)})$. Dabei existiert kein linearer Trend. (b) auch bei der E/Z-Isomerisierung ist kein Trend mit der Hammett Konstante σ gegeben, weder bei der Verwendung von $\tau_{E/Z}$ (●) noch von τ_E (X). (c) Mäßig starken Akzeptoren und Donoren (HTIs Z-1 – 5) zeigen bei Verwendung der Hammett Konstante σ^+ einen linearen Anstieg. Der Trend wird bei der Verwendung von starken Donoren (HTIs Z-6 – 8 $\sigma^+ < -1,30$) umgekehrt. Hier ist die Steigung negativ. (d) Auch bei der E/Z-Isomerisierung unter der Verwendung der Zeitkonstanten $\tau_{E/Z}$ (▲) ist ein linearer Trend vorhanden, genauso wie bei den Zeitkonstanten τ_E (X).

6.3.5.2 E/Z-Isomerisierung

Für die Messung der transienten Absorption wurden alle E-Isomere mittels einem Laser der Wellenlänge 480 nm angeregt. Die Zerfallsspektren sowie zweidimensionalen Spektren der E/Z Isomerisierung weisen nur geringer Unterschiede verglichen mit der Z/E-Isomerisierung auf. Da im Grundzustand die Absorptionen bathochrom im Vergleich zum Z-Isomer verschoben sind, weisen die ESA und SE auch bathochrome Charakteristiken auf. In der zweidimensionalen Abbildung 36d sind positive Signal bei 380 und 530 nm sichtbar, beide können der ESA zugeordnet werden, die negativen Signale bei 470 und 650 nm werden dem GSB zugeordnet. Die Fit-Funktionen sind im DAS dargestellt (Abbildung 36c) und zeigen schnelle Zerfallskonstanten. Die erste Zeitkonstante ($\tau_1 = 0,10$ ps) wurde der Relaxation des FC Bereichs und der Lösungsmittelumordnung zugeordnet. Der angeregte Zustand

zerfällt innerhalb von 0,90 ps (τ_2), gefolgt von der thermischen Relaxation der vibronisch angeregten Molekülen zurück in den Grundzustand mit der Zeitkonstante $\tau_3 = 7$ ps. Die Zeitkonstante τ_2 entspricht dem Zerfall des angeregten Zustandes und wird τ_E genannt.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Zeitkonstanten von HTI **1** – **8**. $\tau_{Z/E}$ und $\tau_{E/Z}$ geben jeweils die Z/E- und E/Z-Isomerisierungszeiten an. Die Isomerisierungszeiten τ_E entspricht der Lebensdauer des angeregten E-Isomers unter Einberechnung der Photoisomerisierungsquantenausbeuten und sind somit kürzer als $\tau_{E/Z}$.

HTI	R ¹	R ³	σ^+	$\tau_{Z/E}$ / ps	τ_E / ps	$\tau_{E/Z}$ / ps
1	-	Br	0,15	60,0	3,3	33,0
2	-	H	0	38,0	2,3	23,0
3	-	Me	-0,31	13,0	1,6	10,0
4	-	SMe	-0,60	4,8	1,2	6,7
5	-	OMe	-0,78	3,6	0,9	4,5
6	-	NH ₂	-1,30	2,4	0,8	2,4
7	-	NMe ₂	-1,70	10,0	1,0	2,3
8	-	Julolidin	-2,03	29,0	2,0	3,0
9	OMe	OMe	-	2,4	0,6	1,4
10	SMe	SMe	-	5,0	0,8	2,7

Die Zerfallsrate der E/Z-Isomerisierung muss berechnet werden, da in den transienten Absorptionsdaten nur der Zerfall des angeregten Zustandes beobachtet werden kann. Dieser Zerfallsweg kann über interne Konversion (IC) oder durch Photoisomerisierung durch die konische Durchschneidung (CoIn) in den Grundzustand S₀ verlaufen (Abbildung 16). Der Hauptzerfallsweg ist hier die barrierelose (Barriere <1 kcal/mol) interne Konversion, zurück in den Grundzustand des E-Isomers mit einer sehr schnellen Zeitkonstante. Über die konische Durchschneidung (CoIn) gelangt das Molekül entweder zurück in den Z- oder den E-Grundzustand, ungefähr in einem 1:1 Verhältnis.^[150] Die Zerfallswege sind nicht sequenziell und die Rate des Zerfalls aus dem Minimum des angeregten Zustandes S_{1MinE} (k_E) ist die Summe der Raten der IC (k_{IC}) und Isomerisierung (k_{Iso}) (Formel 10).

$$k_E = \frac{1}{\tau_E} = k_{IC} + k_{Iso} \quad \text{Formel 10}$$

Die Isomerisierungsquantenausbeute $\phi_{E/Z}$ beschreibt den Anteil an Molekülen, die eine E/Z-Isomerisierung durchführen. In der CoIn ist die Wahrscheinlichkeit 1:1, das die Moleküle zum Z- oder

E-Isomer in den Grundzustand gelangen. Daher gilt für die Isomerisierungsquantenausbeute $\phi_{E/Z}$ folgender Zusammenhang:

$$\phi_{Iso} = 2\phi_{E/Z} \quad \text{Formel 11}$$

Für das Verhältnis von k_{Iso} zu k_{IC} gilt nun Formel 12:

$$\frac{k_{Iso}}{k_{IC}} = \frac{\phi_{Iso}}{\phi_{IC}} = \frac{2\phi_{E/Z}}{1 - 2\phi_{E/Z}} \quad \text{Formel 12}$$

Durch Umstellen der Formel 12 kann k_{IC} aus den Quantenausbeuten der Photoisomerisierung berechnet werden:

$$k_{IC} = k_{Iso} \frac{1 - 2\phi_{E/Z}}{2\phi_{E/Z}} \quad \text{Formel 13}$$

k_E kann durch Einsetzen von Formel 13 in Formel 10 berechnet werden:

$$k_E = k_{Iso} \frac{1 - 2\phi_{E/Z}}{2\phi_{E/Z}} + k_{Iso} \quad \text{Formel 14}$$

Daraus ergibt sich für k_{Iso} nun Formel 15:

$$k_{Iso} = \frac{k_E}{\frac{1 - 2\phi_{E/Z}}{2\phi_{E/Z}} + 1} = k_E \frac{2\phi_{E/Z}}{1 - \phi_{E/Z}} \quad \text{Formel 15}$$

Woraus die entsprechenden Isomerisierungszeiten $\tau_{Iso} = \tau_{E/Z}$ berechnet werden können:

$$\tau_{Iso} = \frac{1}{k_{Iso}} = \frac{1}{k_E \frac{2\phi_{E/Z}}{1 - \phi_{E/Z}}} \quad \text{Formel 16}$$

Die Fluoreszenz aus dem S_{1MinE} ist vernachlässigbar gering und wird daher nicht in die Berechnung miteinbezogen. Die berechneten Photoisomerisierungszeiten $\tau_{E/Z}$ sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Die Kinetiken der E/Z -Isomerisierung sind schneller als die der Z/E -Isomerisierung. Im Hammett Graphen ist unter Verwendung der Hammett Konstante σ für $\tau_{E/Z}$ und τ_E kein linearer Zusammenhang vorhanden (Abbildung 37b). Wird dagegen die Hammett Konstante σ^+ verwendet, ist ein linearer Zusammenhang für die Zeitkonstanten $\tau_{E/Z}$ und τ_E zu beobachten (Abbildung 37d). Bei HTIs **1 – 5** wird mit steigender Donorenstärke auch die E/Z -Isomerisierung schneller. Bei starken Donoren (**6 – 8**) ist dieser Trend umgekehrt, die Isomerisierung wird langsamer. In Abbildung 37d sind die Regressionsgerade sowie deren Bestimmtheitsmaße R^2 abgebildet. Sowohl die Zeitkonstante τ_E und $\tau_{E/Z}$ ergeben gute Regressionen der Geraden, die Ausnahme bildet $\tau_{E/Z}$ bei HTIs **6 – 8**. Der Grund kann hier die Messung der Isomerisierungsquantenausbeuten sein, die der Berechnung von $\tau_{E/Z}$ zugrunde liegen.

Die Hammett Graphen, die die Geschwindigkeiten der Z/E - und E/Z -Photoisomerisierung (Abbildung 37) beschreiben, zeigen den gleichen Trend wie die Hammett Graphen, die die Absorptions- und Fluoreszenzenergien mit den σ^+ Konstanten der Substituenten korrelieren (Abbildung 35). Trotzdem können die transienten und stationären Daten die gegensätzlichen Trends zwischen schwachen und starken Donoren nicht erklären. Theoretische Berechnungen könnten hier dazu beitragen, ein entsprechendes Reaktionsmodell zu entwickeln.

6.4 Theoretische Berechnungen

Die Absorptionsenergien sowie die Oszillatorstärken wurden für HTI **2**, **5** und **6 – 8** von *Sven Oesterling* unter Verwendung von CCSD berechnet, mit qualitativ guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die berechneten Werte weisen insgesamt höhere Anregungsenergien auf, aber zeigen bei unterschiedlichen Substituenten den gleichen Trend. Dass stärkere Donoren den S_{1MinZ} stärker stabilisieren können, kann durch die Betrachtung des HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital; engl. *Highest Occupied Molecule Orbital*) und LUMO (niedrigstes unbesetzte Molekülorbital; engl. *Lowest Unoccupied Molecule Orbital*) von HTI **2** und **8** erklärt werden. Die Anregung in den S_1 Zustand der HTIs entspricht einer HOMO-LUMO Anregung. Die Berechnung von HOMO, HOMO-1 und LUMO von HTI **2** ergab, dass die Orbitale über das gesamte Molekül delokalisiert sind, jedoch der Carbonylsauerstoff eine höhere Elektronendichte und der Schwefel keine Elektronendichte im LUMO aufweist. Nach Anregung in den S_1 Zustand ist das Molekül polarisiert, es findet eine Ladungsverschiebung vertikal zur Moleküllängsachse statt, wie im Elektrostatische Potential (ESP, Abbildung 38a oben) erkennbar ist. Dabei erhält der Carbonyl-Sauerstoff eine große Ladungsdichte, d. h. negative Partialladung und der Schwefel ist stark elektropositiv polarisiert. Die Polarisierung ist am FC Bereich sowie S_{1MinZ} nahezu identisch. Der berechnete Unterschied der Dipolmomente für S_0 und

S_1 Minimum von HTI **2** ergab 3,32 Debye. Nach dem Passieren einer Barriere zwischen S_1 und S_2 Zustand kann das Molekül über eine konische Durchschneidung (CoIn) in den Grundzustand S_0 gelangen. Der S_2 Zustand weist ebenfalls eine starke Polarisierung auf, wobei aber jetzt die Polarisierungsrichtung um 90° gedreht und entlang der Moleküllängsachse verläuft. Die theoretische Beschreibung zeigte auf, dass im S_2 Zustand der Carbonyl-Sauerstoff weiterhin eine große Ladungsdichte und daher negative Partialladung aufweist, die positive Partialladung jetzt aber auf dem Stilbenteil des Moleküls liegt.

Elektronenreiche Substituenten am Stilbenteil, wie z.B. eine Methoxygruppe in HTI **5**, stabilisieren vornehmlich den S_2 Zustand während der S_1 Zustand kaum beeinflusst wird (Abbildung 38b oben). Durch die energetische Absenkung von S_2 gegenüber S_1 ändert sich der Kreuzungspunkt zwischen den beiden Energieflächen, was zu einer geringeren Barriere (rote Balken in Abbildung 35) und somit auch zu einer schnelleren Photoisomerisierung führt.

Für HTI **8** ist die Elektronendichteverteilung im LUMO sehr ähnlich zum LUMO von HTI **2**, jedoch ergaben sich starke Unterschiede für HOMO und HOMO-1. Hier ist die Elektronendichte im HOMO hauptsächlich am Stilbenfragment lokalisiert, am HOMO-1 dagegen am Thioindigofragment. Nach Photonenanregung und S_1 Zustandsbesetzung vom lokalisierten HOMO ins delokalisierte LUMO entsteht erneut eine Ladungstrennung. Die Elektronendichte wird dabei in HTI **8** jedoch vom Stilben- zum Thioindigofragment verschoben, gut sichtbar in den Berechnungen der ESP (Abbildung 38c oben). Das ESP des S_2 Zustands wurden für HTI **8** ebenfalls berechnet. Das Molekül ist hier um 90° zwischen Stilben- und Thioindigofragment verdreht. Wie für HTIs **2** und **5** besitzt der S_2 Zustand einen polaren Ladungstrennungscharakter, mit positiver Ladung am Stilben- und negativer am Thioindigofragment. Durch Elektronendonorsubstituenten am Stilbenteil kann der S_1 Zustand im HTI **8** jedoch stärker stabilisiert werden als der S_2 Zustand, wodurch eine höhere Barriere entsteht und eine langsamere Photoisomerisierung abläuft.

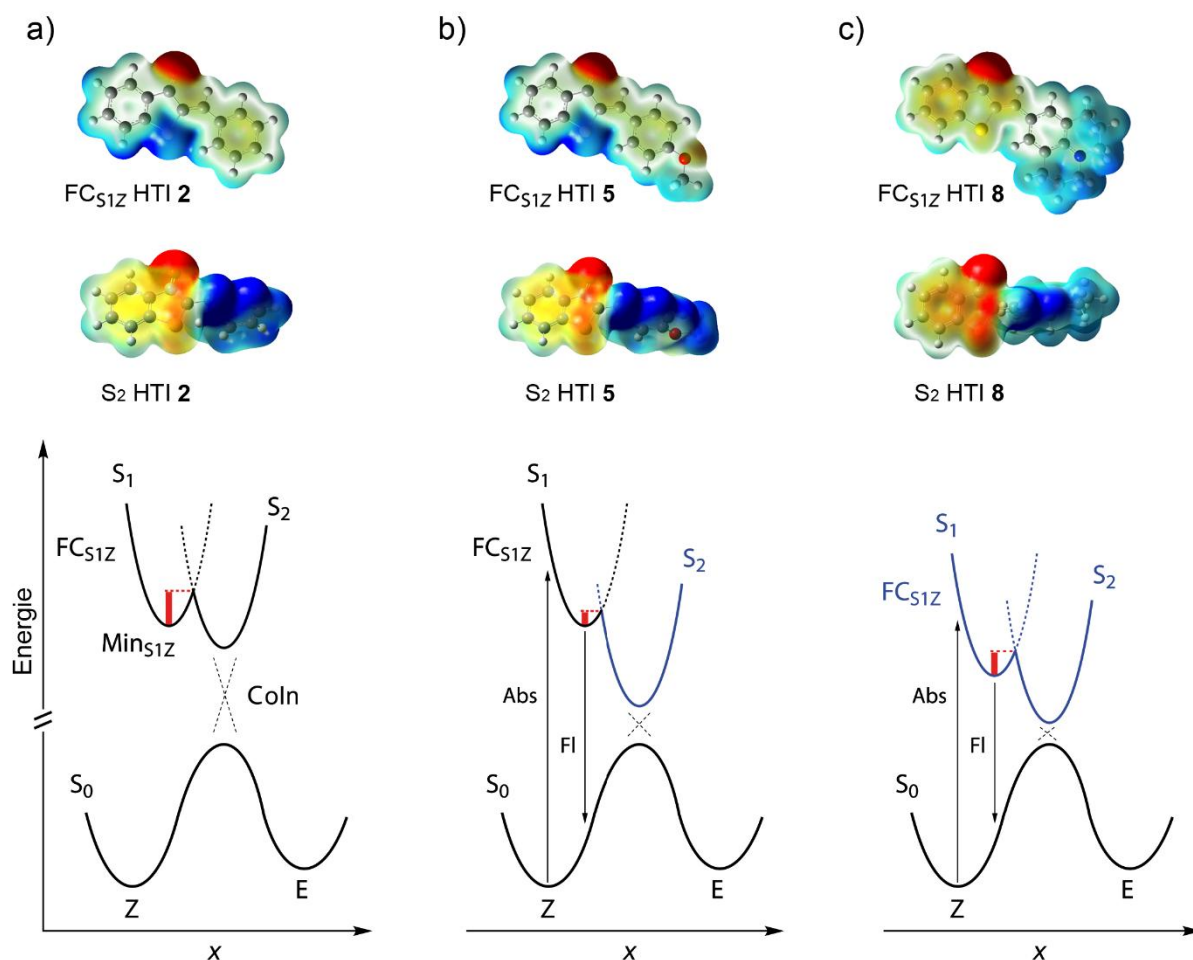


Abbildung 38: ESPs an den FC Bereichen und in den S₂ Zuständen der Z-Isomere von HTI 2 (a), 5 (b), und 8 (c), sowie schematische Darstellung der Energieveränderung während der Z/E-Photoisomerisierung. Schwarze Pfeile zeigen die Anregung in den FC Bereich (Abs) sowie die Fluoreszenz (FI) aus dem S₁Min_Z. Die ESP sind farbcodiert (blau: positiv geladen, rot: negativ geladen). Die Abbildungen wurden mit Erlaubnis von Wiley VCH der Publikation *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13984 entnommen.

6.5 Reaktionsmodell

Nach Photonenabsorption wird das Z-Isomer in den FC_{S1Z} Bereich angeregt, die Substituenten (HTIs 1 – 5) haben hier keinen starken Einfluss auf die Energien. Nach einer schnellen Relaxation gelangt das Molekül in das lokale Minimum S₁Min_Z. Aus diesem S₁ Zustand gelangt das Molekül über eine Barriere in den S₂ Zustand. Die Höhe der Barriere wird durch die Mischung der S₁ und S₂ Zustände verursacht. Da der S₂ Zustand eine horizontale Polarisation mit positiver Partialladung am Stilbenteil ist, kann er durch Donoren in dieser Position energetisch abgesenkt werden. Damit wird dieser Zustand stärker stabilisiert, als der S₁ Zustand. Die Konsequenz daraus ist eine kleinere Barriere (Abbildung 38b unten) und eine schnellere Photoisomerisierung der HTIs 1 – 5.

Starke Donoren (HTIs 6 – 8) stabilisieren die positive Partialladung am Stilbenfragment im S₁ Zustand. Der S₂ Zustand wird in ähnlicher Weise jedoch offensichtlich schwächer durch die starken Donoren

stabilisiert. Insgesamt wird also der S_1 Zustand gegenüber dem S_2 Zustand abgesenkt, die Barriere zwischen S_1 und S_2 Zustand wird größer und die Photoisomerisierung langsamer mit zunehmender Donorstärke (Abbildung 38c unten).

Analoge Mechanismen wurden für die *E/Z* Isomerisierung gefunden. Dabei führen die vornehmliche Stabilisierung des S_2 Zustands durch mittelstarke Donoren und im Gegensatz dazu die vornehmliche Stabilisierung des S_1 Zustands durch sehr starke Donoren zu sehr ähnlichem Verhalten mit Bezug auf die Anregungs- und Fluoreszenzenergien sowie die Photoisomerisierungsgeschwindigkeit.

Aufgrund der abrupten Änderung in den Hammett Korrelationen kann ein Geschwindigkeitslimit der *Z/E*- und *E/Z*-Isomerisierung vorhergesagt werden. Der Schnittpunkt der beiden linearen Korrelationen ergibt ein Limit der Isomerisierungszeiten. Dieses liegt bei einer Hammett Konstante $\sigma^+ = -1.1$. Die dafür errechnete Zeitkonstante der *Z/E*-Isomerisierung ist 1,2 ps, sowie der *E/Z*-Isomerisierung ist 0,6 ps. Durch Substitution mit einem starken Donor in *para*-Position kann die Isomerisierung also nicht mehr schneller ablaufen, als das Geschwindigkeitslimit aus der Hammett Analyse vorgibt. Jedoch kann dieses Problem gelöst werden, indem mehrere mäßig starke Donoren am Stilbenfragment verwendet werden. Dabei sind nur *para*- (R^3) und *ortho*-Positionen (R^1) die aktiven Positionen. Die Messdaten von HTI **9** (R^1, R^3 : OMe) und **10** (R^1, R^3 : SMe) sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Für die *Z/E* Isomerisierung von HTI **9** ergibt sich eine Zeitkonstante von 2,4 ps, für die *E/Z* Isomerisierung 1,4 ps. Damit ist die *Z/E* Isomerisierung von HTI **9** genauso schnell wie die von HTI **6** (NH_2). Zweifache Substitution in *ortho*-Positionen können jedoch auch andere Effekte hervorrufen, wie zum Beispiel die Ausbildung eines TICT Zustandes (Kapitel 7).

6.6 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurden die Einflüsse von Substituenten am Stilbenteil von HTI auf die Geschwindigkeit der Photoisomerisierung untersucht. Aus den stationären Absorptions- und Fluoreszenzdaten, Photoisomerisierungsquantenausbeuten, theoretischen Berechnungen und zeitaufgelösten Daten der Femtosekundenspektroskopie konnte ein genaues Reaktionsmodell entwickelt werden, welches die beobachteten Trends erklärt.

Die Hammett Analyse zeige eine Korrelation zwischen den Geschwindigkeiten der *Z/E*- und *E/Z*-Photoisomerisierungen (angeregter Zustand) und der Hammett Konstante σ^+ (Grundzustand) des Substituenten in der *para*-Position am Stilbenteil. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Cordes *et al.*^[139] Zusätzlich wurde hier jedoch gezeigt, dass durch die Verstärkung der Donorkapazität ein Geschwindigkeitslimit erreicht wird: durch Substitution in *para*-Position kann die *Z/E*-Photoisomerisierung nicht schneller als 1,2 ps ablaufen. Das Limit der Geschwindigkeit der *E/Z*-Photoisomerisierung ist 0,6 ps. Der Grund für diese Geschwindigkeitsgrenze liegt in einer Änderung

der Polarisierung des S_1 Zustands von photoangeregtem HTI. Beim Überschreiten einer Donorstärke von $\sigma^+ = -1,1$ ähnelt die Polarisierung des S_1 Zustands derjenigen des S_2 Zustands, erscheint aber stärker. Dies führt zu einer stärkeren Energieabsenkung des S_1 Zustands gegenüber dem S_2 Zustand und damit zu einer Erhöhung der Barriere zwischen den beiden Zuständen. Daraus resultiert eine Verlangsamung der Photoisomerisierung mit weiter zunehmender Donorstärke des Substituenten. Durch mehrfache Substitutionen könnten dennoch schnellere Zeitkonstanten möglich sein.

7 Kontrolle der Zerfallswege verdrehter HTIs

Die folgenden Messungen und Ergebnisse wurden im *Journal of the American Chemical Society* veröffentlicht.^[4]

Die Untersuchung ungewöhnlicher photophysikalischer Eigenschaften von HTIs wurde auf Basis von HTIs **7**, sowie **11** – **13** in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen (Abbildung 39). Als unpolares Lösungsmittel wurde Cyclohexan (cHex), als mittelpolares THF und CH₂Cl₂ und als polares DMSO verwendet. Der empirisch ermittelte Parameter $E_T(30)$ wurde zur Quantifizierung der Lösungsmittelpolaritäten verwendet.^[219] Der im Grundzustand planare HTI **7** dient als Referenz der photophysikalischen Eigenschaften gegenüber den verdrehten HTIs **11** – **13**. HTI **7** und HTIs **11** – **13** besitzen einen starken Donor in *ortho*- oder *para*-Position am Stilbenfragment (Abbildung 39).

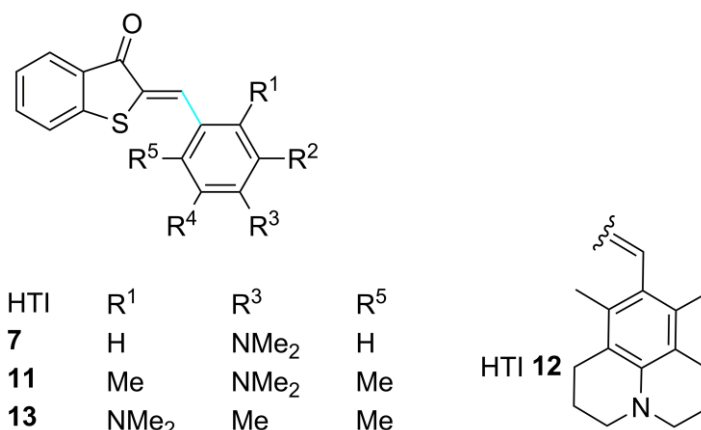


Abbildung 39: Strukturen der charakterisierten HTIs **7** und **11** – **13**. Die C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment ist hier türkis eingezeichnet.

7.1 Verdrehung der HTIs

HTIs **11** – **13** sind an der *ortho*-Position zweifach substituiert, wodurch eine Verdrehung um die C–C-Einfachbindung hervorgerufen wird, wie in den Kristallstrukturen in Abbildung 40 zu sehen ist. In den Kristallstrukturen ist der Winkel zwischen Thioindigo- und Stilbenfragment von HTI Z-**11** am größten (75°), bei HTI Z-**12** beträgt der Winkel 60° und HTI Z-**13** ist um 32° verdreht. HTI Z-**7** ist mit einem Winkel von 7° fast planar.

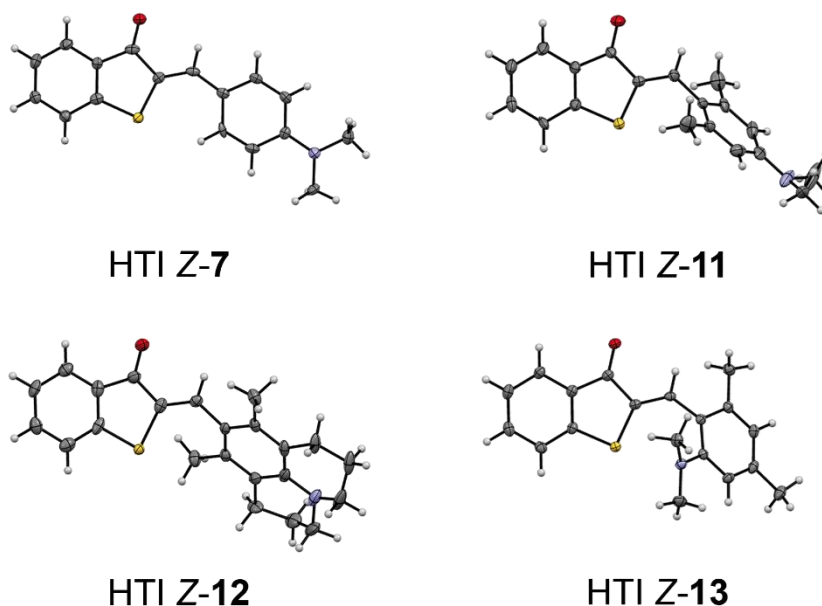


Abbildung 40: Kristallstrukturen von HTIs Z-7 und Z-11 – 13. HTIs Z-11 – 13 zeigen eine starke Verdrehung um die Einfachbindung durch zwei Substituenten in *ortho*-Positionen. HTI Z-7 liegt planar vor. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, N blau.

Oft sind die Geometrien in der Kristallstruktur durch Packungseffekte beeinflusst, sodass eine Aussage über die Verdrehung in Lösung nicht einfach übertragbar ist. Für HTI Photoschalter kann jedoch über den magnetischen Ringstromeffekt des Stilbenteils auf den Thioindigoteil die Verdrillung in Lösung über NMR Spektroskopie ermittelt werden. Verursacht durch ein äußeres Magnetfeld tritt der Ringstromeffekt an aromatischen Ringen auf, an denen ein zweites Magnetfeld induziert wird, wie in Abbildung 41 dargestellt ist. Je nach Lage des Stilbenfragments wird am Thioindigofragment das Proton **a** (in *ortho*-Position zum Schwefel, Abbildung 41) unterschiedlich beeinflusst, Rückschlüsse über die Verdrehung zwischen Stilben- und Thioindigofragment können dadurch getroffen werden. Der Ringstrom beeinflusst die chemische Verschiebung von Proton **a** der *Z*-Isomere, die über ^1H -NMR Spektren detektiert werden können. Je nach Geometrie des Moleküls, wird das Proton **a** entschirmt oder abgeschirmt (Abbildung 41). Bei planaren HTIs wird das Proton **a** entschirmt, da sich dieses Proton in einer Ebene mit dem aromatischen Ring des Stilbenfragments befindet. Dadurch wird das Signal tieffeldverschoben. Durch eine Verdrehung des Stilbenfragments um die C–C-Einfachbindung wird Proton **a** abgeschirmt, da es sich jetzt oberhalb des π -Systems des Stilbenfragments befindet, wodurch das Proton **a** hochfeldverschoben wird. Proton **a** der zugehörigen *E*-Isomere wird dagegen nicht durch das Stilbenfragment beeinflusst, da dieses in der *E*-Konfiguration zu weit entfernt ist. Tatsächlich sind die chemischen Verschiebungen von Proton **a** in allen *E*-Isomeren sehr ähnlich – unabhängig von der jeweiligen Substitution. Die chemische Verschiebung $\Delta\delta$ wird aus der Differenz der Verschiebung von Proton **a** in den beiden Isomeren ($\delta_Z - \delta_E$) berechnet und ergibt je nach Lage des Stilbenfragments einen

positiven oder negativen Wert. Ein stark positiver $\Delta\delta$ Wert liegt bei planaren HTIs vor, ein negativer bei stark verdrehten HTIs. Ein $\Delta\delta$ Wert nahe Null weist immer noch auf eine erhebliche Verdrillung des Moleküls hin – der stark positive Wert der planaren Form ist hier schon signifikant abgeschwächt.

Das ^1H NMR Signal von Proton **a** in *E*-7 in cHex ist im Vergleich zu *Z*-7 tieffeldverschoben (Abbildung 42). Für $\Delta\delta$ ergibt sich damit ein positiver Wert, HTI *Z*-7 liegt in Lösung planar vor. Weitere Analysen der chemischen Verschiebungen von Proton **a** zeigten, dass HTI *Z*-7 in allen Lösungsmitteln planar vorliegt (Tabelle 14). $\Delta\delta$ für Proton **a** von HTI **11** ist in cHex, THF und CH_2Cl_2 negativ, daher ist eine Verdrehung um die C–C-Einfachbindung vorhanden. Diese Erkenntnisse stimmen mit den jeweiligen Kristallstrukturen überein. In DMSO ist die chemische Verschiebung sehr gering. Die gleichen Werte zeigen sich für HTIs **12** und **13**, eine Verdrehung um die C–C-Einfachbindung ist damit in allen Lösungsmitteln vorhanden.

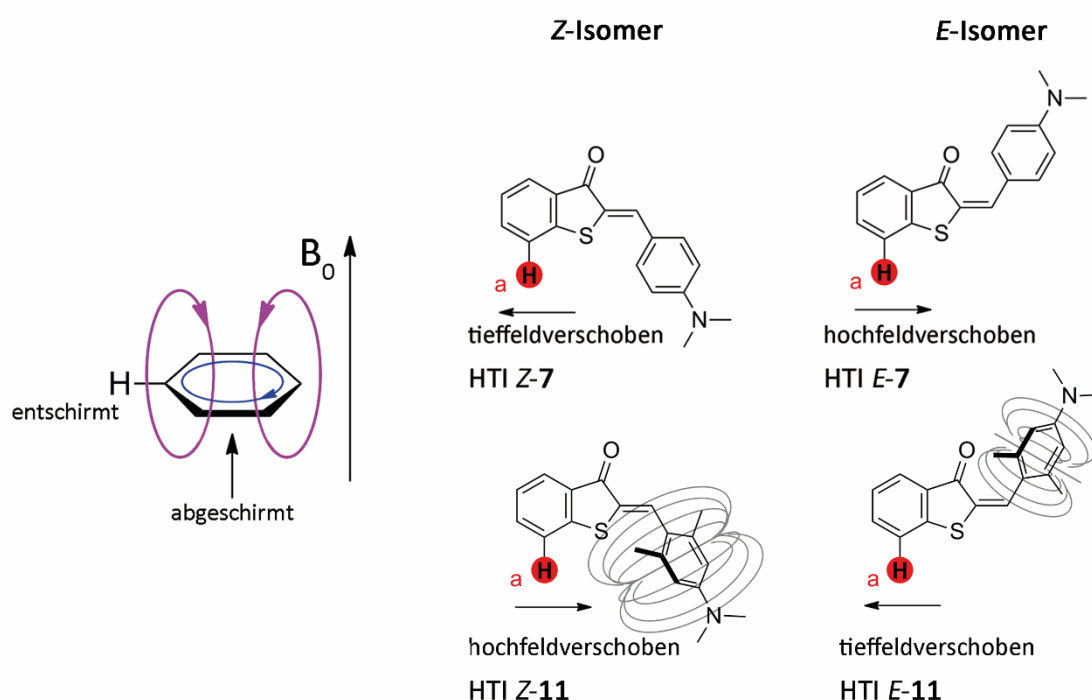


Abbildung 41: Ringstromeffekt in einem konjugierten π -System. B_0 zeigt die Richtung des Magnetfelds. Dadurch wird ein zweites Magnetfeld ober- und unterhalb des Aromaten induziert (lila Linien). Die äußeren Protonen werden dadurch einem stärkeren Magnetfeld ausgesetzt, was eine Entschirmung verursacht. Dies äußert sich in einer Tieffeldverschiebung der Protonen. Abgeschirmte Protonen werden durch das abgeschwächte B_0 -Feld hochfeldverschoben. Bei Antiaromaten ist dieser Effekt nicht zu beobachten.^[220] Proton **a** ist in HTI *Z*-7 tieffeldverschoben. Nach Photoisomerisierung erscheint dieses Proton **a** hochfeldverschoben. Durch den Ringstromeffekt wird bei HTI *Z*-11 das Proton **a** hochfeldverschoben. Im zugehörigen HTI *E*-11 ist es dann tieffeldverschoben. Aufgrund von diesen unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR Spektrum, können Aussagen über die Verdrehung des HTIs in Lösung getroffen werden. Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[4] Copyright 2016 American Chemical Society.

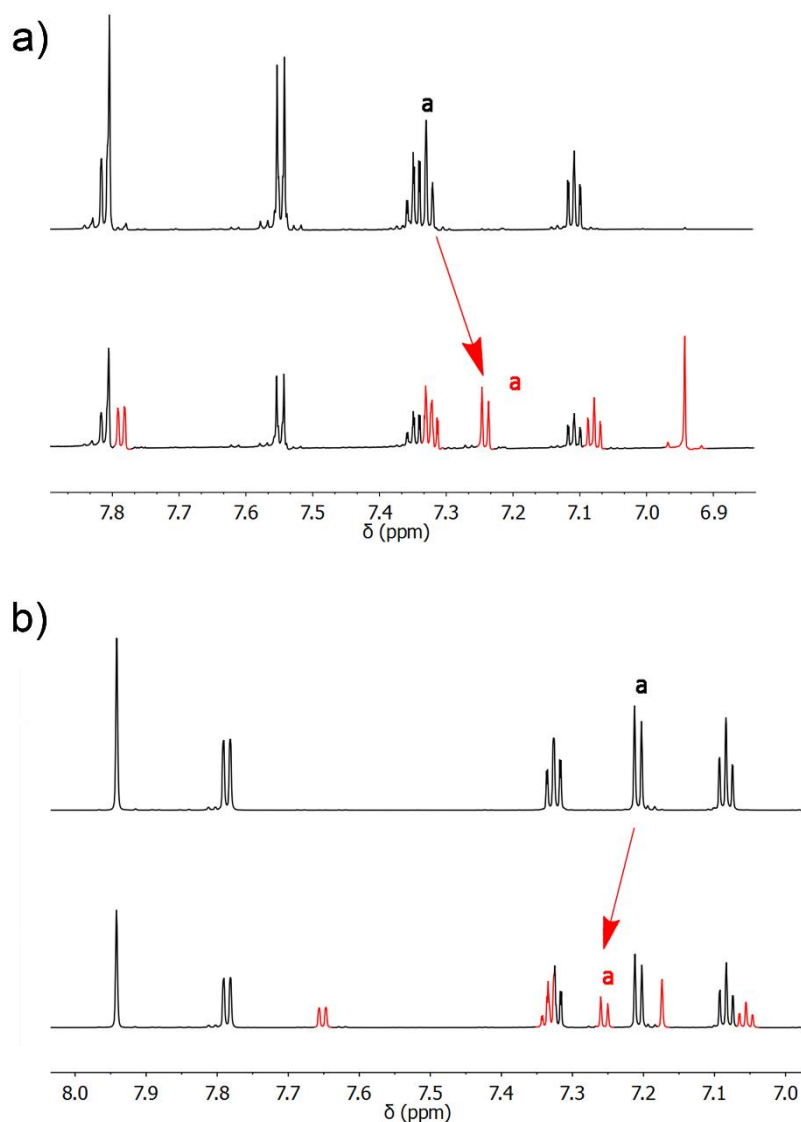


Abbildung 42: a) Ausschnitt des ¹H-NMR Spektrums (800 MHz, 27 °C) von HTI **7** in cHex-*d*₁₂. b) Ausschnitt des ¹H-NMR Spektrums (800 MHz, 27 °C) von HTI **11** in cHex-*d*₁₂. Die roten Pfeile zeigen jeweils die Verschiebungen im aromatischen Bereich von *Z*- (oben) und *E*-Isomere (unten). Die schwarzen Signale entsprechen denen der *Z*-Isomere, roten Signale denen der *E*-Isomere. Hier ist deutlich der Unterschied zwischen planaren und verdrehten HTIs zu sehen. Das Signal von Proton **a** von HTI *Z*-**7** ist im Vergleich zu *E*-**7** tieffeldverschoben, während es durch die Verdrehung im Molekül *Z*-**11** hochfeldverschoben ist.

Tabelle 14: Differenz der chemische Verschiebung von Proton **a** ($\Delta\delta = \delta_Z - \delta_E$ in ppm) in HTIs **7** und **11-13** in verschiedenen Lösungsmitteln. ^1H -NMR Spektren wurden an 200 MHz (^a), 400 MHz (^b) oder 800 MHz (^c) Geräten bei 27 °C aufgenommen. Positiver Wert $\Delta\delta > 0,05$ ppm zeigt einen planaren HTI an, ein Wert kleiner als ca. -0,05 ppm zeigt Verdrehungen des Stilbenteils im HTI um 60° an. Werte zwischen 0,005 – -0,05 ppm deuten auf eine geringere Verdrehung um ca. 30°.

HTI	Lösungsmittel	$\Delta\delta$ (ppm)
Z-7	cHex	0,084 ^c
	THF	0,095 ^b
	CH ₂ Cl ₂	0,095 ^c
	DMSO	0,113 ^c
Z-11	cHex	-0,047 ^c
	THF	-0,035 ^c
	CH ₂ Cl ₂	-0,038 ^a
	DMSO	<±0,01 ^c
Z-12	cHex	-0,060 ^a
	THF	-0,060 ^b
	CH ₂ Cl ₂	-0,049 ^b
	DMSO	<-0,01 ^b
Z-13	cHex	-0,075 ^c
	THF	-0,093 ^c
	CH ₂ Cl ₂	-0,077 ^a
	DMSO	-0,112 ^c

7.2 Stationäre Absorption und Fluoreszenz

Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden von den Z-Isomeren der HTIs **7** und **11 – 13** in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Polaritäten aufgenommen (Abbildung 43). HTI **Z-7** weist eine moderate positive Solvatochromie der Absorptionsspektren (Abbildung 43a) und eine stärkere in den Fluoreszenzspektren auf (Abbildung 43b). Somit ist der FC Bereich von HTI **Z-7** im angeregten Zustand unpolarer als der $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand. Die schmalbandigen Fluoreszenzspektren von **Z-7** zeigen ein spiegelverkehrtes Spektrum zur den Absorptionsspektren. Dies deutet auf einen einzigen fluoreszierenden Zustand hin.

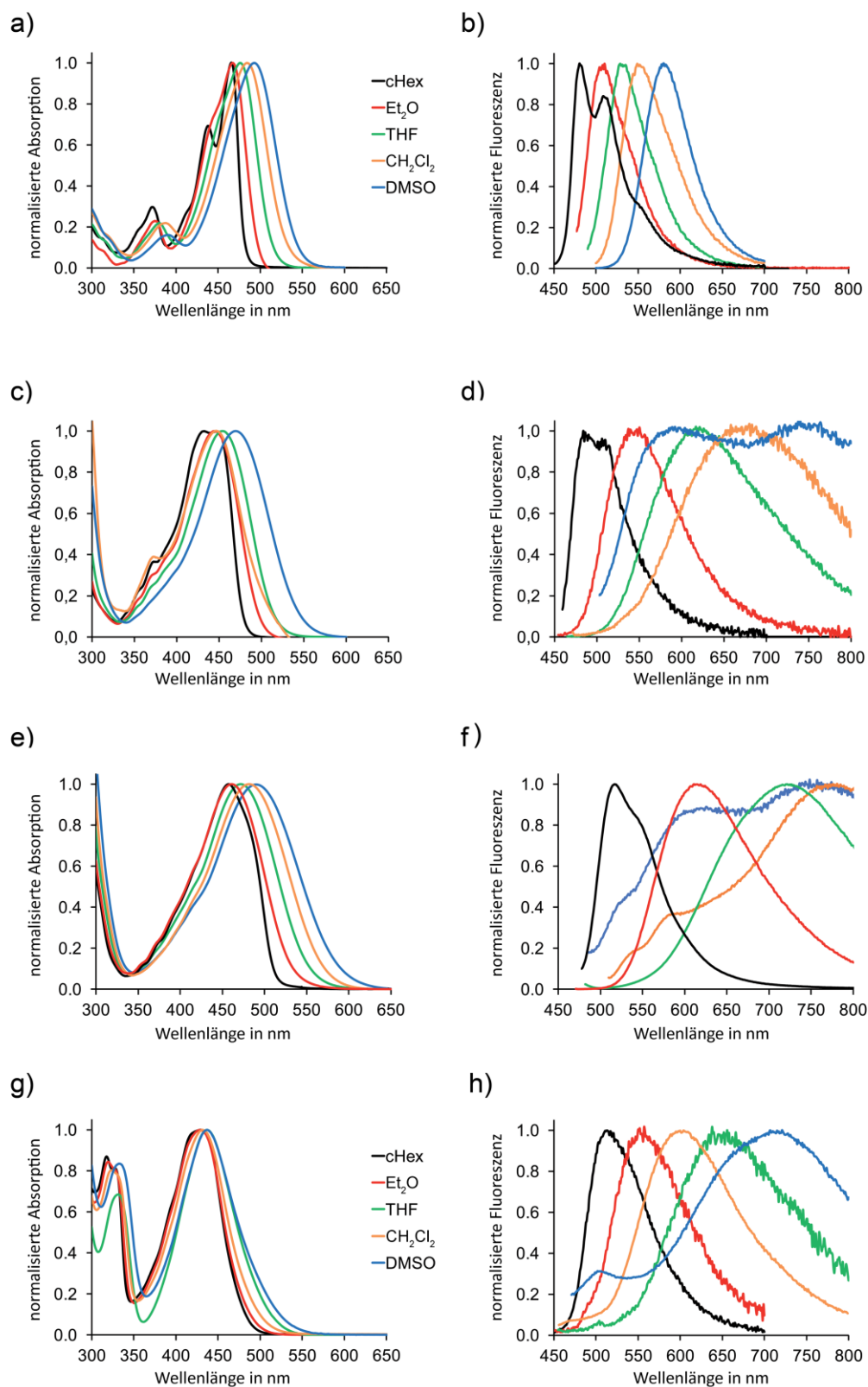


Abbildung 43: Normalisierte stationäre Absorptionen (a, c, e, g) und Fluoreszenzen (b, d, f, h) von HTIs Z-7 (a, b), Z-11 (c, d), Z-12 (e, f) und Z-13 (g, h) in verschiedenen Lösungsmitteln. HTIs Z-11 – 13 zeigen große Stokes Verschiebungen in polaren Lösungsmitteln. Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[4] Copyright 2016 American Chemical Society.

Die Absorptionsspektren der HTIs **Z-11** – **13** (Abbildung 43c, e, g) zeigen eine breite Bande im Vergleich zu **Z-7**. Die stationären Fluoreszenzspektren der HTIs **Z-11** (Abbildung 43d) und **Z-12** (Abbildung 43f) zeigen in polaren Lösungsmitteln ein anderes Verhalten. Eine stark positive Solvatochromie ist vorhanden und die Maxima der Fluoreszenzen verschieben sich zu längeren Wellenlängen. Eine Stokes Verschiebung (Differenz der Absorptions- und Emissionsenergie) von mehreren hundert Nanometern in polaren Lösungsmitteln tritt bei **Z-11** – **13** auf. Lösungsmittel wie DMSO, DMF und Acetonitril zeigen entweder eine duale oder sehr breite Fluoreszenz, Letzteres ist besonders in den Lösungsmitteln CH₂Cl₂, THF, EtOAc und Aceton ausgeprägt. HTI **Z-13** (Abbildung 43h) zeigt keine duale Fluoreszenz, aber große Stokes Verschiebungen in polaren Lösungsmitteln. Da diese langwellige Fluoreszenzbande nur in polaren Lösungsmitteln auftritt, wird diese durch einen strahlenden Übergang aus einem stark polaren Zustand zurück in den Grundzustand entstehen. Duale Fluoreszenzen wurden bisher noch nicht bei HTIs beobachtet und sind sehr charakteristisch für eine stark veränderte Geometrie und erhöhte Polarität im angeregten Zustand.

Eine Verunreinigung der Probe kann eine zweite Fluoreszenz verursachen, die dann als vermeintliche duale Fluoreszenz auftritt. Durch Fluoreszenzanregungsspektren kann detektiert werden, ob die duale Fluoreszenz durch den HTI oder durch eine Verunreinigung, wie hier zum Beispiel Thioindigo erzeugt wird. Bei Fluoreszenzanregungsspektren wird bei einer bestimmten, nicht variablen Wellenlänge die Emissionen gemessen, während die Anregungswellenlänge variiert wird. In Abbildung 44 sind Fluoreszenzanregungsspektren der HTIs **Z-7** und **Z-11** dargestellt. Bei HTI **Z-7** in CH₂Cl₂ (Abbildung 44a) und MeCN (Abbildung 44b) entsprechen die Fluoreszenzanregungsspektren bei unterschiedlichen Emissionswellenlängen genau den jeweiligen Absorptionsspektren. Die Fluoreszenz kann daher eindeutig dem HTI zugeordnet werden. Die geringen Intensitäten der Fluoreszenzanregungsspektren im Vergleich zu den Absorptionsspektren können auf die geringe der Intensität der Strahlungsquelle zurückgeführt werden. In Abbildung 44c sind die Fluoreszenzanregungsspektren von HTI **Z-11** in cHex zu sehen. In diesem Lösungsmittel ist nur eine fluoreszierende Komponente vorhanden. Das Fluoreszenzspektrum von HTI **Z-11** in DMSO zeigt dagegen eindeutig eine duale Fluoreszenz. Die Fluoreszenzanregungsspektren reproduzieren allerdings für beide Fluoreszenzbanden dasselbe Absorptionsspektrum von HTI **Z-11** und können daher eindeutig dem HTI zugeordnet werden. Die duale Fluoreszenz ist nicht das Resultat von Verunreinigungen.

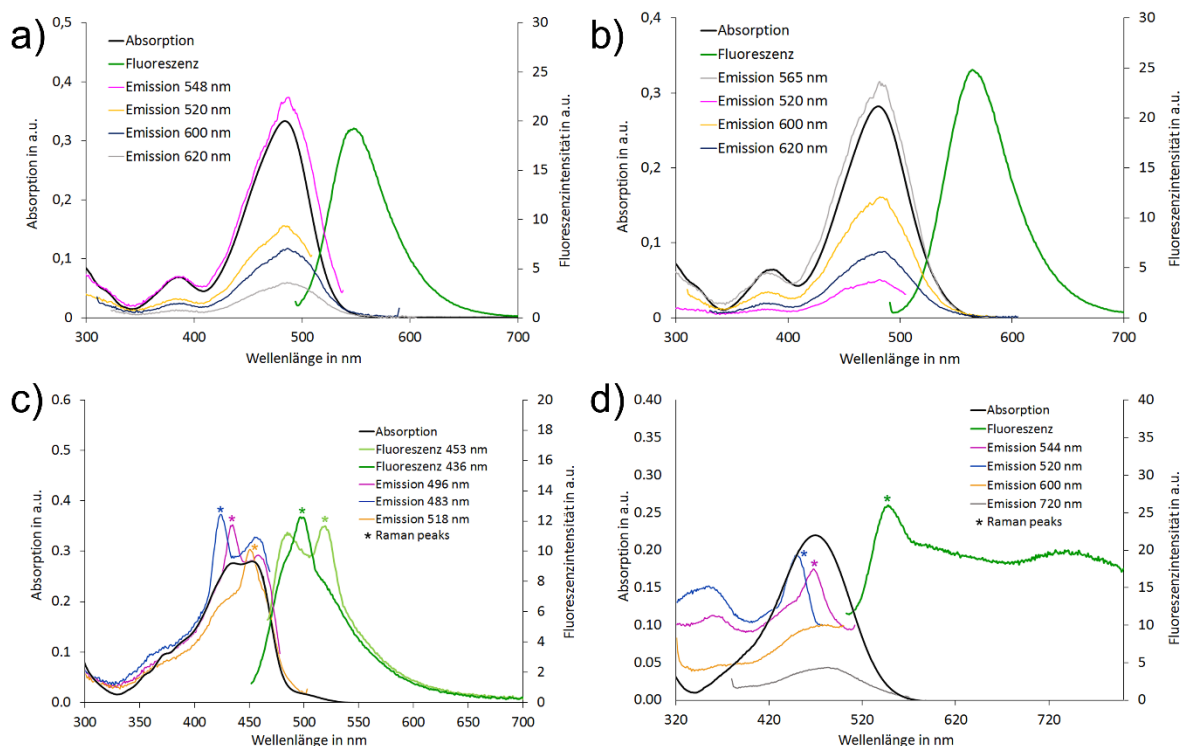


Abbildung 44: Fluoreszenzanregungsspektren von HTI Z-7 in CH_2Cl_2 (a) und MeCN (b) und von HTI Z-11 in cHex (c) und DMSO. Die Fluoreszenzanregungsspektren spiegeln bei verschiedenen Anregungswellenlängen die Absorptionsspektren (schwarz) wieder. Raman Peaks (unelastische Streuung von Licht an Lösungsmittelmolekülen) sind hier aufgrund der geringen Fluoreszenzintensität sichtbar und wurden mit einem * markiert. Die Anregungsspektren der dualen Fluoreszenz von Z-11 in DMSO (Emission gemessen bei 600 nm und 720 nm) reproduzieren ebenfalls beide das Absorptionsspektrum (schwarz). Bei Anregungswellenlängen von kleiner als 600 nm wurde zusätzlich ein Anregungsspektrum mit Maximum bei ca. 350 nm sichtbar, welches nicht genau zugeordnet werden konnte. Die Abbildungen (c) und (d) wurde nachgedruckt aus^[4] mit Erlaubnis der American Chemical Society und unterliegen dem Copyright 2016 American Chemical Society.

Das Nebenprodukt Thioindigo, welches bei der Synthese von Benzothiophenon entsteht, ist schwer zu entfernen. Es fluoresziert stark und kann daher in Anregungsspektren detektiert werden. Es kann jedoch auch durch gezielte Anregung in Wellenlängenbereichen detektiert werden, in denen nur Thioindigo absorbiert und nicht das HTI. Beide besitzen unterschiedliche Absorptions- und Fluoreszenzmaxima. Das Absorptionsmaximum von Thioindigo in DMSO liegt bei 548 nm, das Fluoreszenzmaximum bei 612 nm. In DMSO hat HTI Z-11 ein Absorptionsmaximum bei 470 nm. Wenn der HTI in einem Bereich angeregt wird, indem er selbst nur noch wenig Licht absorbiert, aber das Thioindigo eine hohe Absorption hat, sollte eine starke Fluoreszenz von Thioindigo sichtbar sein. Bei Bestrahlung der HTI-Lösungen bei 548 nm zeigte keinerlei Fluoreszenz von Thioindigo. Demzufolge kann ausgeschlossen werden, dass die beobachteten dualen Fluoreszenzen in polaren Lösungsmitteln nicht durch Thioindigo verursacht werden.

7.3 Transiente Absorption

Die zeitaufgelösten Absorptionsmessungen von HTIs **Z-7** und **Z-11 – 13** wurden von *Benjamin März* und *Elena Samoylova* aus der Arbeitsgruppe von *Wolfgang Zinth* durchgeführt und ausgewertet.

Für die Messungen wurden die *Z*-Isomere der HTIs **7** und **11 – 13** mit ultrakurzen Laserimpulsen (150 fs) der Wellenlängen 400 nm oder 480 nm bei 22 °C in verschiedenen Lösungsmitteln angeregt. Eine genaue Beschreibung der Femtosekundenspektroskopie befindet sich im Kapitel 18.2.9.1. Die transienten Spektren zeigen die zeitaufgelöste Absorptionsänderung nach einmaliger Photoanregung und werden als zweidimensionale Funktion von Zeit und Wellenlänge abgebildet (Abbildung 45a-f). Ein negativer Wert zeigt eine Zunahme des transienten Signals und wird typischerweise vom Ausbleichen des Grundzustandes (GSB, engl. ground state bleaching) sowie von stimulierter Emission (SE) verursacht. Ein positives Signal wird durch eine Absorption der angeregten Zustände (ESA, engl. excited state absorption) verursacht. Für eine detaillierte Auswertung der Zerfallsprozesse wurden die transienten Absorptionen global mit multiexponentiellen Funktionen gefittet. Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse sowie Zerfallsspektren (DAS, engl. decay associated spectrum) der zeitlichen Entwicklung können daraus errechnet werden (Abbildung 45g-h). Durch die DAS-Analyse können spezifische Prozesse den einzelnen Zerfallszeiten zugeordnet werden. Das Offset-Spektrum zeigt die Absorptionsänderung bei unendlich langer Zerfallszeit, entspricht also der Absorption des entstandenen *E*-Isomers.

Die transienten Absorptionen von HTI **Z-7** in cHex (Abbildung 45e) zeigen eine ESA im Bereich zwischen 340 – 430 nm sowie eine stark ausgeprägte ESA von 500 – 580 nm, die bei längeren Wellenlängen schwächer wird. Ein negatives Signal ist von 440 – 500 nm sichtbar und kann dem GSB und der SE zugeordnet werden. Auf einer Zeitskala von 10 ps zerfällt der angeregten Zustand. Die Produktbildung ist auf einer langen Zeitskala (> 1000 ps) als positives Signal bei ca. 500 nm (*E*-Isomer wird gebildet) und negatives Signal bei ca. 430 nm (*Z*-Isomer, welches photoisomerisiert wurde) sichtbar. Die aus dem multiexponentiellen Fit der transienten Absorptionsveränderungen erhaltene kürzeste Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 können schneller Relaxation aus dem FC Bereich in das Minimum des S_1 Zustandes (S_{1MinZ}) und der Umordnung der Lösungsmittelmoleküle zugeordnet werden.. Der relaxierte S_{1MinZ} weist charakteristische GSB und SE auf. Der Zerfall dieses Zustandes mit einer Zeitkonstante τ_{ZE} von 4,8 ps führt zur Isomerisierung des HTI und der Rückkehr in den Grundzustand.

Tabelle 15: Ermittelte Zeitkonstanten für die Prozesse im angeregten Zustand von HTI Z-7 in verschiedenen Lösungsmitteln: τ_1 entspricht der Relaxation aus dem FC Bereich in das lokale Minimum $S_{1\text{MinZ}}$, τ_2 der Absenkung des $S_{1\text{MinZ}}$ durch das Lösungsmittel, $\tau_{Z/E}$ der Z/E Isomerisierung, τ_3 der vibronischen Relaxation in den Grundzustand und τ_4 dem Zerfall eines populierten Triplet Zustandes.

Lösungs- mittel	Polarität	τ_1 / ps	τ_2 / ps	$\tau_{Z/E}$ / ps	τ_3 / ps	τ_4 / ps
	$E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹					
cHex	30,9	0,9	-	4,8	15	315
THF	37,4	0,4	1,9	12	-	-
CH ₂ Cl ₂	40,7	0,5	1,6	10	17	-
DMSO	45,1	0,6	3,3	41	-	-

In CH₂Cl₂ (Abbildung 45f) ist nach Anregung von HTI Z-7 eine ESA zwischen 340 – 440 nm sichtbar. Eine sehr schwache ESA tritt zwischen 620 – 710 nm auf, sowie eine schmalbandige bei 540 nm. Das negative Signal bei 480 nm kann dem GSB zugeordnet werden. Nach 0,5 ps tritt bei 560 nm ein neues negatives Signal auf, das der SE zugeordnet werden kann. Eine spektrale Verschiebung der ESA bei 540 nm sowie der SE bei 480 nm innerhalb der ersten Pikosekunden wird durch die Lösungsmittelumordnung im $S_{1\text{MinZ}}$ erklärt, aus dem anschließend die Isomerisierung stattfindet. Im Vergleich zur Photoreaktion von HTI Z-7 in cHex (Abbildung 45e) wird in CH₂Cl₂ weniger Produkt gebildet, auf der sehr langen ns Zeitskala ist kaum ein positives oder negatives Signal sichtbar.

Im DAS von HTI Z-7 in CH₂Cl₂ sind die verschiedenen Zeitkonstanten als Funktion der Absorption und Wellenlängen gezeigt (Abbildung 45g). Die Zeitkonstanten $\tau_1 = 0,5$ ps und $\tau_2 = 1,6$ ps können der schnellen Bewegung und Umordnung der Lösungsmittelmoleküle sowie der Relaxation vom FC Bereich in ein lokales Minimum ($S_{1\text{MinZ}}$) zugeordnet werden. Das $S_{1\text{MinZ}}$ ist im zweidimensionalen Spektrum (Abbildung 45f) durch das neue negative Signal der SE bei 560 nm charakterisiert. Aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ gelangt das Molekül in den S_2 Zustand und anschließend durch die konische Durchschneidung zurück in den Grundzustand. Dabei findet eine Isomerisierung statt, die durch die Zeitkonstante $\tau_{Z/E} = 10$ ps beschrieben wird. τ_3 entspricht der vibronischen Relaxation zurück in den Grundzustand.

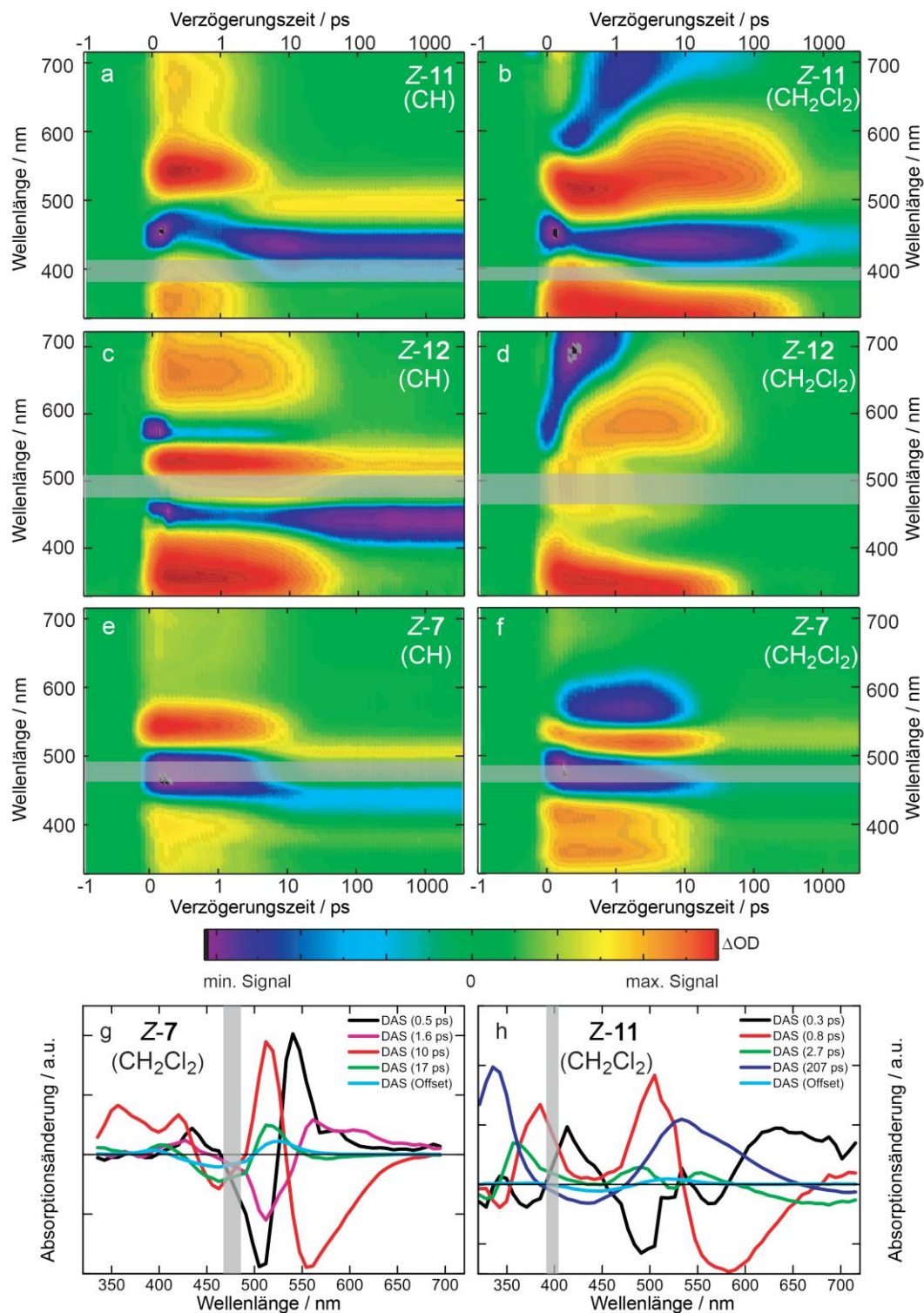


Abbildung 45: (a – f): zweidimensionale Spektren der transienten Absorption von HTI Z-7, Z-11 und Z-12 in dem unpolaren Lösungsmittel cHex und dem polaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 . Der graue Balken zeigt von der Anregungswellenlänge überdeckte Datenpunkte. (a), (c) und (e) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten von Z-11, Z-12 und Z-7 in cHex. (b) und (d): die spektralen Charakteristiken von Z-11 und Z-12 in CH_2Cl_2 ändern sich stark in Bezug auf cHex. Eine neue SE im langwelligen Bereich sowie eine ESA bei ca. 500 nm, die innerhalb einer Pikosekunde verschwinden, sind Indikatoren für einen neuen polaren Zustand *T*. (g) und (h): DAS von HTI Z-7 und Z-11 in CH_2Cl_2 . In (h) wird der Zerfall des langlebigen Zustandes *T* (dunkelblau, 207 ps) gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[4]; Copyright 2016 American Chemical Society.

Die Isomerisierung von **Z-7** in DMSO findet mit einer Zeitkonstante von 41 ps aus dem S_{1MinZ} statt. Die Zeitkonstanten aller Prozesse im angeregten Zustand von HTI **Z-7** in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die schnellste Photoisomerisierung wurde mit einer Zeitkonstante von 4,8 ps im unpolaren cHex gefunden, die langsamste in DMSO. Mit steigender Polarität der Lösungsmittel wird die *Z/E* Photoisomerisierung langsamer, was auf einen stärker polaren S_{1MinZ} Zustand im Vergleich zum überlappenden S_2 Zustand zurückzuführen ist.

HTI **Z-11** liegt in Lösung stark verdreht vor, wie im Kapitel 7.1 gezeigt wurde. In Abbildung 45a ist das zweidimensionale Spektrum der transienten Absorption in cHex abgebildet. Es ähnelt dem Spektrum von **Z-7** im selben Lösungsmittel. Eine ESA im Bereich von 340 – 420 nm sowie eine stark ausgeprägte ESA im Bereich von 500 – 710 nm sind sichtbar. GSB und SE verursachen auch hier ein negatives Signal bei 450 und 500 nm. Nach einer sehr kurzen Zeitkonstante τ_1 , die der Relaxation aus dem FC Bereich entspricht, isomerisiert HTI **Z-11** mit einer Zeitkonstante von 1,8 ps aus dem S_{1MinZ} . Die Photoisomerisierung ist schneller als die von HTI **Z-7**. Eine ausgeprägte Produktbildung auf einer langen Zeitskala ist hier sichtbar. Die Verdrehung des Moleküls hat in cHex offensichtlich einen nennenswerten positiven Einfluss auf die Geschwindigkeit und Effizienz der Photoisomerisierung.

Im mäßig polaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 ändern sich die Charakteristika des zweidimensionalen Spektrums von HTI **Z-11** stark (Abbildung 45b). Eine ESA ist im Bereich von 340 – 410 nm sichtbar, sowie eine zweite stark ausgeprägte ESA im Bereich zwischen 470 – 590 nm. Bei 450 nm tritt ein GSB und bei 590 nm eine neue SE auf, die in unpolaren Lösungsmitteln bisher noch nicht aufgetreten ist. Innerhalb der ersten Pikosekunden verschwinden das Signal der SE bei 590 nm und das der ESA bei 520 nm und treten wieder im langwelligen Bereich auf. Die ESA von 340 – 410 nm verschmälert sich zu niedrigeren Wellenlängen. Eine Isomerisierung ist in CH_2Cl_2 kaum sichtbar. Die Signale, die direkt nach der Anregung zu sehen sind, sind denen im unpolaren cHex ähnlich und lassen auf eine gleiche initiale Besetzung schließen. Die Charakteristika der neu auftretenden Signale sprechen für eine Bildung eines neuen Zustandes, welcher nach der Relaxation in den S_{1MinZ} aus diesem populierte wird. Dieser neue Zustand wird vorläufig als Zustand *T* bezeichnet. Aus den globalen multiexponentiellen Fits der transienten Absorption ergeben sich zusätzliche Zeitkonstanten, die zugehörigen DAS sind in Abbildung 45h gezeigt. Die Zeitkonstante $\tau_1 = 0,3$ ps wird der Relaxation aus dem FC Bereich zugeordnet. τ_2 kann der *Z/E* Isomerisierung zugeordnet werden, da die spektralen Charakteristiken ähnlich zu denjenigen sind, die bei der Isomerisierung von HTI **Z-7** auftreten. τ_3 entspricht der vibronischen Relaxation im Grundzustand nach erfolgter Isomerisierung. Die lange Zeitkonstante (τ_1) gibt den Zerfall der langwelligen SE an, welche dem neuen polaren angeregten Zustand *T* zugeordnet wird. Im Offset-Signal ist eine geringe Bildung des *E*-Isomers sichtbar. Abbildung 45h zeigt das DAS von HTI **Z-11** in CH_2Cl_2 . Der neue polare Zustand *T* zerfällt mit einer Zeitkonstante von 207 ps.

Im sehr viel polareren DMSO und in THF ist dieses Verhalten von HTI Z-11 ähnlich, ein neuer polarer Zustand *T* mit langer Lebensdauer wird auch hier im angeregten Zustand gebildet.

Tabelle 16: Ermittelte Zeitkonstanten für die auftretenden Prozesse nach Photoanregung von HTI Z-11: τ_1 entspricht der Relaxation aus dem FC Bereich, τ_2 dem Zerfall des S_{1MinZ} , der *Z/E* Isomerisierung sowie der Bildung des Zustandes *T*, τ_3 der vibronischen Relaxation im Grundzustand, τ_4 der Relaxation des Zustandes *T* und τ_T dem Zerfall des Zustandes *T*. τ_1^{fl} entspricht der Lebensdauer der kurzlebigen Fluoreszenzkomponente und τ_2^{fl} der langlebigen. Die Zeitkonstanten wurden aus dem globalen multiexponentiellen Fit der transienten Daten erhalten.

Lösungs- mittel	Polarität	τ_1^{abs} /	τ_2^{abs} /	τ_3^{abs} /	τ_4^{abs} /	τ_T /	τ_1^{fl} /	τ_2^{fl} /
	$E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	ps	ps	ps	ps	ps	ps	ps
cHex	30,9	0,8	1,8	16	-	-	-	-
Et ₂ O	34,5	0,6	1,5	-	-	25	2,6	29
THF	37,4	0,3	1,1	2,0	-	357	5,6	334
CH ₂ Cl ₂	40,7	0,3	0,8	2,7	-	207	2,4	195
Aceton	42,2	-	0,4	1,0	-	65	-	-
DMF	43,2	-	0,3	1,2	4,1	22	-	-
DMSO	45,1	-	0,6	1,1	6,4	13	1,4	9,9
Acetonitril	45,6	-	-	0,3	3,0	13	-	-

Die zeitaufgelösten Experimente an HTI Z-11 in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen eindeutig die Existenz eines neuen polaren Zustandes *T* in Lösungsmitteln mit größerer Polarität als cHex. Dieser ist langlebig und weist stark rotverschobene SE und ESA auf. Die Bildung des Zustandes *T* ist verknüpft mit dem Zerfall des S_{1MinZ} . Die Zeitkonstanten für den Zerfall des Zustandes *T*, τ_T variieren bei unterschiedlich polaren Lösungsmitteln. Bei steigender Polarität steigt τ_T erst an, bevor wieder kürzere Lebenszeiten in sehr stark polaren Lösungsmitteln gemessen wurden. HTI Z-7 weist diese Eigenschaften nicht auf, hier wird kein neuer Zustand gebildet.

Die zweidimensionale Abbildung der transienten Absorption von HTI Z-12 in cHex (Abbildung 45c) zeigt ein ähnliches Verhalten wie das von HTI Z-11. Es tritt kein neuer Zustand auf und es kommt zu keiner Verschiebung von ESA oder SE. Die Photoisomerisierung ist jedoch auch hier äußerst effizient, wie man an der starken Produktabsorption ansehen kann.

In CH₂Cl₂ sind starke Änderungen von Z-12 im angeregten Zustandes erkennbar (Abbildung 45d). Die ESA bei 500 nm verschwindet innerhalb der ersten Pikosekunde und eine neue ESA bildet sich

zwischen 520 – 700 nm. Gleichzeitig zerfällt die SE bei 590 nm und eine neue SE bildet sich bei 700 nm im langwelligen Bereich aus. Das Verhalten ähnelt dem von HTI Z-11 in polaren Lösungsmitteln und wird daher dem neuen Zustand *T* zugeordnet. Die Zeitkonstante für den Zerfall des Zustandes *T* (τ_T) sowie alle anderen Zeitkonstanten sind in Tabelle 17 zusammengefasst. τ_T hängt auch hier stark von der Polarität des Lösungsmittels ab, die Zerfallsgeschwindigkeit sinkt mit zunehmender Polarität. Ein Signal der Bildung des *E*-Isomers auf einer langen Zeitskala ist in THF und CH₂Cl₂ schwach vorhanden, in DMSO ist kein Signal sichtbar.

Tabelle 17: Ermittelte Zeitkonstanten für die auftretenden Prozesse nach Photoanregung von HTI Z-12: τ_1 entspricht der Relaxation aus dem FC Bereich in das lokale Minimum S_{1MinZ}, τ_2 dem Zerfall des S_{1MinZ}, der *Z/E* Isomerisierung sowie der Bildung des Zustandes *T*, τ_3 der vibronischen Relaxation in den Grundzustand, τ_4 der Relaxation des Zustandes *T* und τ_T dem Zerfall des Zustandes *T*. Die Zeitkonstante τ_5 in cHex kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Signal könnte entweder dem Zerfall eines Triplet Zustandes oder dem Zerfall des Zustandes *T* zugeordnet werden.

Lösungs- mittel	Polarität						
	$E_T(30) /$ kcal mol ⁻¹	$\tau_1 /$ ps	$\tau_2 /$ ps	$\tau_3 /$ ps	$\tau_4 /$ ps	$\tau_T /$ ps	$\tau_5 /$ ps
cHex	30,9	1,2	17	-	-		381
THF	37,4		0,3	1,2	4,3	250	-
CH ₂ Cl ₂	40,7		0,4	1,0	4,9	26	-
DMSO	45,1		-	0,8	5,0	7,0	-

Die zeitlichen Absorptionsänderungen von HTI Z-13 nach Photoanregung in den Lösungsmitteln cHex und CH₂Cl₂ sind in Abbildung 46 dargestellt. In cHex (Abbildung 46a) dominiert die ESA im Bereich von 350 – 390 nm sowie die ESA im Bereich von 450 – 720 nm. Eine SE ist bei 440 nm sichtbar. Nach ca. 10 ps zerfällt die ESA, nur ein geringer Anteil bei 500 nm hat eine Lebensdauer von 100 ps. Ein *Z/E* Isomerisierungssignal ist vorhanden. In CH₂Cl₂ ändern sich die spektralen Eigenschaften nicht.

Die Zeitkonstanten sind in Tabelle 18 zusammengefasst. In cHex läuft die *Z/E*-Isomerisierung innerhalb von 6,1 ps ab, jedoch verbleibt ein Teil der Moleküle im angeregten Zustand und zerfällt anschließend mit einer Zeitkonstante von 75 ps. Dieser Zerfall kann nicht eindeutig zugeordnet werden und entsteht entweder aus der Isomerisierung oder aus dem Zerfall eines weiteren angeregten Zustandes ähnlich zu *T*. Erst in CH₂Cl₂, DMF und DMSO kann eindeutig der Zerfall des Zustandes *T* beobachtet werden. Mit steigender Polarität sinkt die Zerfallsgeschwindigkeit des Zustandes *T*.

Tabelle 18: Ermittelte Zeitkonstanten für die auftretenden Prozesse nach Photoanregung von HTI Z-13: τ_1 entspricht der Relaxation aus dem FC Bereich in das lokale Minimum S_{MinZ} , τ_2 der Z/E Isomerisierung sowie der Bildung des Zustandes T . Da in den Spektren kein direkter Beweis für eine SE vorliegt, wurde τ_2 aufgrund von Hinweisen auf die SE im DAS zugeordnet. τ_3 entspricht der vibronischen Relaxation in den Grundzustand und τ_T dem Zerfall des Zustandes T . Zeiten, die mit * markiert konnten nicht eindeutig dem Zerfall des Zustandes T oder der Isomerisierung zugeordnet werden. τ_4 wird der Relaxation in den Grundzustand zugeordnet. Die Zeitkonstante τ_5 entspricht möglicherweise dem Zerfall von Triplet Zuständen in unpolaren Lösungsmitteln.

Lösungs- mittel	Polarität						
	$E_T(30) /$ kcal mol ⁻¹	$\tau_1 /$ ps	$\tau_2 /$ ps	$\tau_3 /$ ps	$\tau_T /$ ps	$\tau_4 /$ ps	$\tau_5 /$ ps
cHex	30,9	1,5	6,1	15	75*	-	783
Et ₂ O	34,5	0,5	2,7	-	21*	-	873
THF	37,4	0,5	2,8	-	75*	-	-
CH ₂ Cl ₂	40,7	-	1,2	4,5	81	218	-
DMF	43,2	-	1,4	6,2	70	141	-
DMSO	45,1	-	1,8	8,4	54	131	-

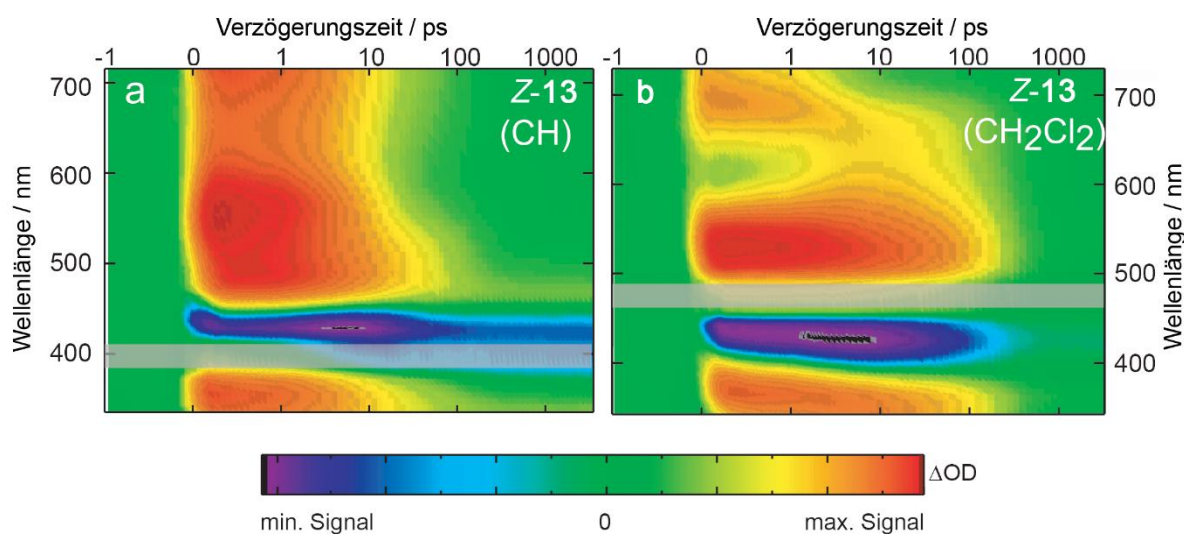


Abbildung 46: (a) und (b): Absorptionsänderung nach Photoanregung von HTI Z-13 in cHex und CH₂Cl₂, dargestellt in einem zweidimensionalen Spektrum. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[4], Copyright 2016 American Chemical Society.

7.4 Transiente Fluoreszenz

HTI **Z-11** wurde in verschiedenen polaren Lösungsmitteln durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie untersucht, woraus direkte Informationen über die emittierenden Zustände erhalten wurden. Im Kapitel 18.2.9.2 ist der Aufbau und Durchführung erklärt. Die Messungen wurden von *Florian Trommer* und *Anne Reiner* aus der Arbeitsgruppe von *Wolfgang Zinth* quantifiziert.

In cHex wurden keine zeitaufgelösten Fluoreszenz von HTI **Z-11** gemessen, da es keinen Hinweis auf eine zweite fluoreszierende Komponente gibt.

In Et₂O lassen sich zwei fluoreszierende Komponenten erkennen (Abbildung 47a). Eine Fluoreszenz, die direkt nach Anregung zwischen 530 – 600 nm auftritt sowie eine schwächere, langlebige Fluoreszenz zwischen 520 – 650 nm. Nach Anpassung der Daten mit einer multiexponentiellen Funktion ergeben sich Zeitkonstanten von ca. 2,6 ps und 29 ps (Tabelle 16). Die schnelle Zeitkonstante liegt unterhalb der möglichen Zeitauflösung von 5 ps. Die Zeitkonstanten der beiden Fluoreszenzen stimmen mit den Lebensdauern der SEs überein, die aus den zeitaufgelösten Absorptionmessungen bestimmt werden konnten. Daher können die schnell abklingende und die langsamer abklingende Fluoreszenzkomponente jeweils dem S_{1MinZ} und dem Zustand *T* zugeordnet werden.

In CH₂Cl₂ (Abbildung 47b) ist direkt nach Anregung eine Emission zwischen 520 – 600 nm sichtbar, die mit einer Zeitkonstante von 2,4 ps zerfällt. Eine weitere langwelligere Fluoreszenz ist zwischen 550 – 700 nm vorhanden, die eine Lebensdauer von 195 ps hat.

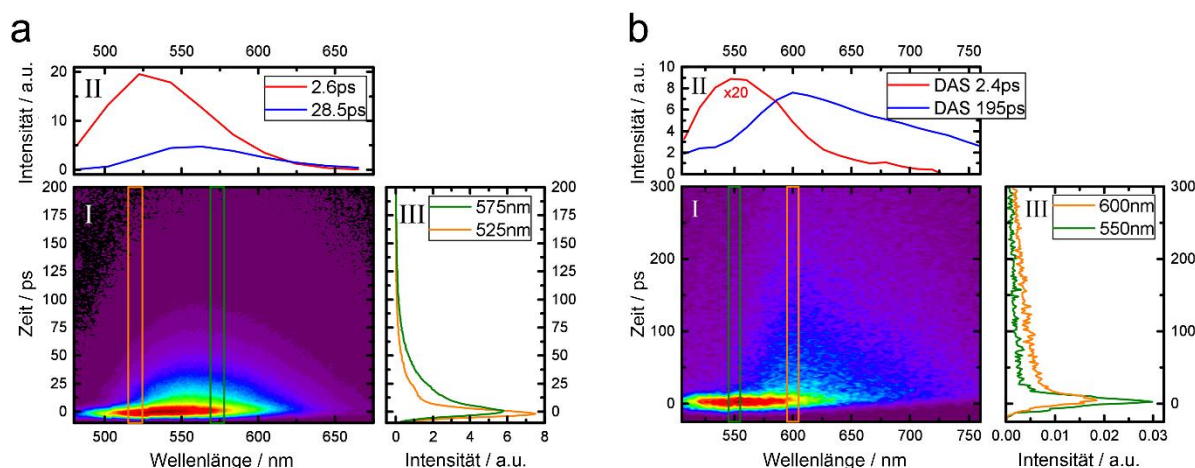


Abbildung 47: (a) Zweidimensionales Spektrum der transienten Fluoreszenz von HTI **Z-11** in Et₂O (I). DAS und assoziierte Zerfallszeiten der zwei fluoreszierenden Komponenten (II). Eine kurzwellige Fluoreszenz mit kurzer Lebensdauer (2,6 ps) sowie eine langwellige Fluoreszenz mit langer Lebensdauer (28,5 ps) sind sichtbar. Abfall der Fluoreszenzintensität bei 525 nm und 575 nm (III). Die langwellige Fluoreszenz hat eine längere Lebensdauer sowie geringere Intensität. (b) Zweidimensionales Spektrum der transienten Fluoreszenz von HTI **Z-11** in CH₂Cl₂ (I). DAS und assoziierte Zerfallszeiten der zwei fluoreszierenden Komponenten (II). Abfall der Fluoreszenzintensität bei 550 nm und 600 nm (III). Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[4]; Copyright 2016 American Chemical Society.

Weitere Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenzen von HTI Z-11 in THF und DMSO zeigen ähnliches Verhalten wie in Et₂O und CH₂Cl₂: eine Fluoreszenzkomponente, die kurzweilig ist und mit kurzen Zeitkonstanten zerfällt und eine langlebige, zu längeren Wellenlängen verschobene Fluoreszenzkomponente. Die spektrale Lage der zweiten Fluoreszenz ist stark polaritätsabhängig und kann dem Zustand *T* zugeordnet werden. Die Lebensdauern beider hier gemessenen Fluoreszenzen (Tabelle 16) entsprechen den Lebensdauern der zwei SEs, die in den zeitaufgelösten Absorptionsmessungen beobachtet wurden. Die spektrale Lage der zeitaufgelösten Fluoreszenzen stimmen mit denen der gemessenen stationären Fluoreszenzen überein, bei denen in polaren Lösungsmitteln eine breite oder sogar duale Fluoreszenz zu sehen ist (Abbildung 43d).

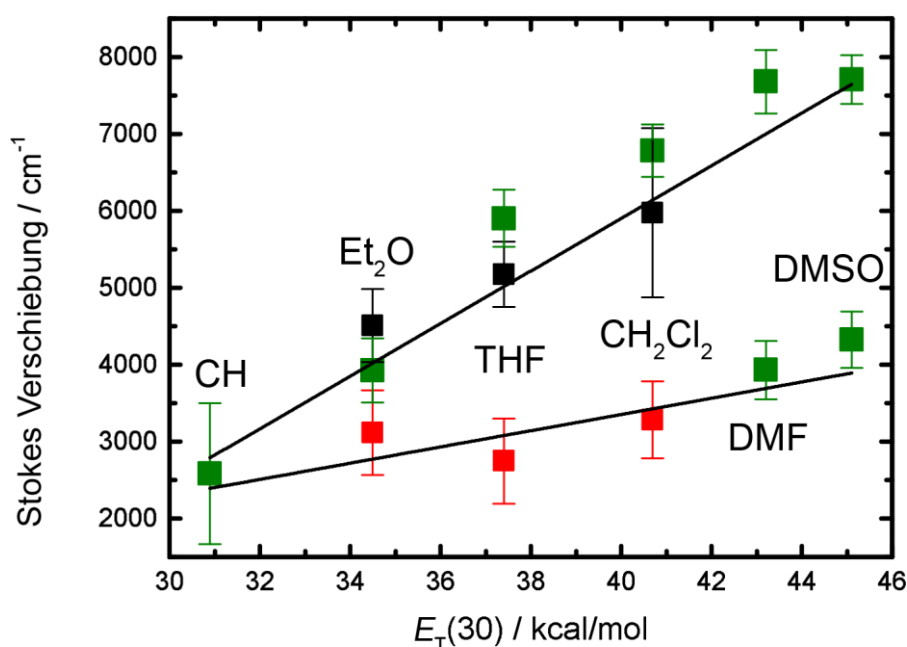


Abbildung 48: Stokes-Verschiebungen von HTI Z-11 in Abhängigkeit der verschiedenen Lösungsmitteln. Datenpunkte mit grünen Vierecken wurden aus den stationären Fluoreszenzspektren entnommen. Alle weiteren Daten (rote und schwarze Vierecke) wurden den transienten Fluoreszenzdaten entnommen. Die Auswertung der transienten Daten ergeben in polaren Lösungsmitteln zwei fluoreszierende Komponenten: eine kurzlebige mit geringen Stokes-Verschiebungen (rote Vierecke), sowie eine langlebige mit großen Stokes-Verschiebungen (schwarze Vierecke). In der Abbildung ist eine lineare Abhängigkeit zwischen den Stokes Verschiebungen und den Lösungsmittelpolaritäten ($E_T(30)$) sichtbar. Beide Komponenten zeigen eine Abhängigkeit, die kurzlebige Komponente wird jedoch weniger stark beeinflusst, im Gegensatz zur langlebigen Komponente. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[4]; Copyright 2016 American Chemical Society.

Aus den Fluoreszenzmaxima von Z-11, die aus den stationären und zeitaufgelösten Messungen erhalten wurden, sowie aus den Absorptionsmaxima wurde die Stokes-Verschiebung bestimmt. In Abbildung

48 ist die Stokes-Verschiebung in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität ($E_T(30)$) dargestellt. Dabei ist sichtbar, dass die Fluoreszenzen bei kürzeren Wellenlängen, geringer von der Lösungsmittelpolarität abhängig sind. Die Stokes-Verschiebungen der kurzlebigen Fluoreszenz von HTI Z-11 ähneln denen des planaren HTIs Z-7. Die langwelligen Fluoreszenzen sind stark polaritätsabhängig, was auch zu starken Polaritätsabhängigkeiten der zugehörigen Stokes-Verschiebungen resultiert. Diese Fluoreszenzkomponente wird dem polaren, langlebigen Zustand T zugeordnet und stimmen mit der rotverschobenen SE aus den transienten Absorptionsdaten überein.

Aus den transienten Daten von HTI Z-11 kann das Verhältnis der emittierten Photonen der einzelnen Zerfallskanäle berechnet werden. In CH_2Cl_2 ist das Verhältnis der kurzlebigen zur langlebigen Komponente 1:6. Mit diesem Verhältnis, der Fluoreszenzquantenausbeute ($2 \cdot 10^{-2}\%$) und der natürlichen Lebensdauer ergibt sich nach *Strickler* und *Berg* die Änderung der Oszillatorstärke beim Übergang aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ in den Zustand T .^[221] In CH_2Cl_2 ändert sich die Oszillatorstärke um den Faktor von ca. 30, was auf eine starke Änderung der Geometrie und Polarität im angeregten Zustand von HTI Z-11 hinweist.

7.5 Quantenausbeuten

Für ein genaueres Verständnis der Reaktionswege im angeregten Zustand sind die Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f erforderlich. Für HTIs Z-7 und Z-11 – 13 wurden diese Quantenausbeuten in cHex, THF, CH_2Cl_2 und DMSO gemessen. Im Kapitel 18.2.7.2 und 18.2.8 werden die Messtechniken beschrieben.

7.5.1 Isomerisierungsquantenausbeuten

Die Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} beschreiben die Wahrscheinlichkeit, wieviel Prozent der angeregten Moleküle der Z-Isomere zum E-Isomer isomerisieren. Alle Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} der HTIs Z-7 und Z-11 – 13 sind in Tabelle 19 aufgelistet. Die Messungen wurde an dem Messaufbau der Arbeitsgruppe *Zinth* durchgeführt und sind im Kapitel 18.2.7.2 beschrieben. Die ϕ_{ZE} Werte des planaren HTI Z-7 werden mit zunehmender Lösungsmittelpolarität ($E_T(30)$) kleiner. Im unpolaren cHex beträgt ϕ_{ZE} 32%, dagegen sinkt die Wahrscheinlichkeit der Z/E-Isomerisierung in DMSO auf 14%. Bei den verdrehten HTIs Z-11 – 13 wurden hohe ϕ_{ZE} Werte in unpolaren Lösungsmittel gemessen. HTI Z-11 besitzt die höchste Isomerisierungswahrscheinlichkeit mit 56%. Die Isomerisierungsquantenausbeuten von HTIs Z-11 – 13 sinken in THF stark ab, ϕ_{ZE} von HTI Z-12 liegt nur noch bei 2,5%. Bei weiter steigender Polarität der Lösungsmittel sinkt der Wert weiter ab, z.B. wird für Z-12 in DMSO 0,2% erhalten. Allgemein sinken die Wahrscheinlichkeiten der Isomerisierung von allen HTIs in polaren Lösungsmitteln.

Besonders stark ist der Abfall der ϕ_{ZE} bei den verdrehten HTIs Z-11 – 13. Ursachen hierfür können eine höhere Relaxationsrate aus dem angeregten Zustand bevor eine 90° Rotation um die Doppelbindung erreicht ist (innere Konversion), strahlende Übergänge (Fluoreszenz) oder eine Relaxation aus dem neuen Zustand T zurück in den Grundzustand sein.

Tabelle 19: Z/E-Isomerisierungsquantenausbeuten (ϕ_{ZE}) und Fluoreszenzquantenausbeuten (ϕ_F) von HTIs Z-7 und Z-11 – 13.

HTI	Lösungs- mittel	Polarität $E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	ϕ_{ZE} / %	ϕ_F / %
Z-7	cHex	30,9	32 ± 7	1 · 10 ⁻¹ ± 1 · 10 ⁻¹
	THF	37,4	29 ± 7	1 · 10 ⁻¹ ± 1 · 10 ⁻¹
	CH ₂ Cl ₂	40,7	20 ± 5	1 · 10 ⁻¹ ± 1 · 10 ⁻¹
	DMSO	45,1	14 ± 3	2 · 10 ⁻¹ ± 2 · 10 ⁻¹
Z-11	cHex	30,9	56 ± 12	2 · 10 ⁻² ± 2 · 10 ⁻²
	THF	37,4	28 ± 6	4 · 10 ⁻¹ ± 4 · 10 ⁻¹
	CH ₂ Cl ₂	40,7	15 ± 3	2 · 10 ⁻¹ ± 2 · 10 ⁻¹
	DMSO	45,1	1,8 ± 0,4	2 · 10 ⁻² ± 2 · 10 ⁻²
Z-12	cHex	30,9	44 ± 9	2 · 10 ⁻¹ ± 2 · 10 ⁻¹
	THF	37,4	2,5 ± 0,5	2 · 10 ⁻¹ ± 2 · 10 ⁻¹
	CH ₂ Cl ₂	40,7	0,3 ± 0,1	6 · 10 ⁻³ ± 6 · 10 ⁻³
	DMSO	45,1	0,2 ± 0,1	2 · 10 ⁻³ ± 2 · 10 ⁻³
Z-13	cHex	30,9	30 ± 7	3 · 10 ⁻² ± 3 · 10 ⁻²
	THF	37,4	17 ± 4	3 · 10 ⁻² ± 3 · 10 ⁻²
	CH ₂ Cl ₂	40,7	7,3 ± 1,7	1 · 10 ⁻¹ ± 1 · 10 ⁻¹
	DMSO	45,1	1,5 ± 0,4	3 · 10 ⁻² ± 3 · 10 ⁻²

7.5.2 Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F der HTIs Z-7 und Z-11 – 13 sind alle sehr niedrig. Die gemessenen Werte in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Nenov *et al.* publizierte, dass im Allgemeinen die Fluoreszenzen von HTIs sehr gering ist.^[150] Diese Daten stützen sich auf

theoretische Berechnungen des unsubstituierten HTIs. Daher sind andere Reaktionswege aus dem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand S_0 favorisiert.

Da in polaren Lösungsmitteln sowohl die Isomerisierungs- als auch die Fluoreszenzquantenausbeuten von **Z-11** – **13** sehr gering sind, ist davon auszugehen, dass aus dem polaren Zustand T weitere Relaxationsmöglichkeiten vorhanden sind, die besonders in CH_2Cl_2 , DMSO und teilweise auch in THF bevorzugt sind, wie zum Beispiel eine zusätzliche konische Durchschneidung oder innere Konversion.

7.6 Photostationärer Zustand

Die erreichten Isomerenausbeuten in den photostationären Zuständen (PSS) bei verschiedenen Anregungswellenlängen wurden für HTIs **Z-7** und **Z-11** – **13** in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Im Kapitel 18.2.5 wird die experimentelle Durchführung beschrieben.

Die erreichten Isomerenausbeuten in den verschiedenen PSS variieren stark, je nach verwendeten Lösungsmitteln. Generell werden in cHex hohe Verhältnisse an E -Isomeren erreicht. Alle HTIs erreichen geringere E -Isomerenausbeuten in DMSO. Besonders stark ist die Verringerung der Schalteffizienz in Bezug auf die Polarität der Lösungsmittel bei HTI **Z-12**. In cHex wurden 88% E -Isomer nach Bestrahlung bei 435 nm erreicht, in DMSO nur noch 17% bei 435 nm. Da die Werte der $\phi_{Z/E}$ (Tabelle 19) mit steigender Polarität der Lösungsmittel sinken, sind geringe E -Isomerenausbeuten im PSS eine Konsequenz daraus.

Hohe $\phi_{E/Z}$ Werte von **E-7** (Tabelle 30) und eine gute Photochromie sind die Gründe für eine vollständige E/Z -Isomerisierung in allen Lösungsmitteln. Die Rückisomerisierung der HTIs **E-12** und **E-13** erreichen dagegen nur selten 100% Z -Isomer. Die Absorptionsspektren der Z - und E -Isomere von HTI **13** weisen in allen Lösungsmitteln keine Photochromie auf, sie überlappen sich vollständig (siehe Anhang). Das starke Absinken der erreichten Z -Isomerenausbeuten im PSS von HTI **13** kann durch die mangelnde Photochromie allein nicht erklärt werden. Möglicherweise sind geringere Isomerisierungsquantenausbeuten die Ursache. Messungen dazu wurden bisher nicht durchgeführt.

Tabelle 20: Isomerenausbeuten im PSS (Bestrahlungsdauer und Wellenlänge) von HTIs **7**, **11** – **13** in cHex, THF, CH₂Cl₂ und DMSO einer 10 mM Lösung. Isomerenverhältnisse, die mit einem * markiert wurden, wurden aus einer 2 mM Lösung erhalten. Die Verhältnisse wurden durch ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt. Wellenlängen der Bestrahlung und Belichtungsdauer sind in Klammern angegeben.

HTI	Lösungsmittel	% <i>E</i> Isomer	% <i>Z</i> Isomer
7	cHex	81 (30 min, 435 nm)*	100 (25 min, 530 nm)*
	THF	77 (60 min, 435 nm)	100 (30 min, 565 nm)
	CH ₂ Cl ₂	70 (65 min, 435nm)	100 (30 min, 565 nm)
	DMSO	57 (90 min, 435 nm)	100 (35 min, 565 nm)
11	cHex	85 (45min, 420 nm)	100 (30 min, 565 nm)
	THF	85 (45 min, 420 nm)	100 (30 min, 565 nm)
	CH ₂ Cl ₂	85 (30 min, 435nm)	96 (60 min, 565 nm)
	DMSO	42 (150 min, 435 nm)	100 (50 min, 565 nm)
12	cHex	88 (60 min, 435 nm)	100 (100 min, 590 nm)
	CH ₂ Cl ₂	22 (60 min, 435nm)	91 (45 min, 590 nm)
	DMSO	17 (60 min, 435nm)	94 (330 min, 590 nm)
13	cHex	92 (15 min, 420 nm)	29 (15 min, 505 nm)
	THF	95 (30 min, 420 nm)	14 (25 min, 565 nm)
	CH ₂ Cl ₂	94 (60min, 420 nm)	6 (30 min, 515 nm)
	DMSO	74 (150 min, 420 nm)	keine <i>E/Z</i> -Photoisomerisierung möglich bei 515nm, 530 nm oder 565 nm

7.7 Thermische Stabilität der metastabilen *E*-Isomere

Die experimentelle Durchführung und Berechnung der thermischen Stabilitäten der *E*-Isomere ist im Kapitel 18.2.6 beschrieben. In Tabelle 21 sind die zugehörigen freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{E/Z}^*$ von HTIs **7**, **11** – **13** in Toluol-*d*₈ angegeben. Bei einer Substitution mit stärkeren Donoren am Stilbenfragment sinken die $\Delta G_{E/Z}^*$ Werte. Die Ursache liegt in dem starken Donor-Akzeptor System der HTIs. Das Thioindigofragment mit der Carbonylgruppe fungiert als Akzeptor, das Stilbenfragment als Donor. Durch stärkere Donoren am Stilbenfragment kann das Donor-Akzeptor System vergrößert werden. Beide Fragmente sind über die zentrale Doppelbindung miteinander verbunden, deren Donor-Akzeptor Charakter zunimmt, je stärker die Donoreigenschaften der Substituenten am Stilbenfragment sind. Gleichzeitig nimmt durch diese zunehmende Konjugation auch der Doppelbindungscharakter ab, was eine geringere thermische Stabilität zur Folge hat.^[2] Die Ausnahme ist hier HTI **13**, mit einem Wert

von $28,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der Grund für den relativ hohen $\Delta G_{E/Z}^*$ Wert von HTI **13** ist möglicherweise ein verringerter elektronendonierender Effekt der NMe_2 Gruppe durch die *ortho*-Substitution.

Tabelle 21: Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{E/Z}^*$ von HTIs **7**, **11** – **13** in Toluol- d_8 . Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ wurde für 25°C berechnet. Werte mit * markiert, wurden durch Absorptionsspektroskopie bestimmt.

HTI	$\Delta G_{E/Z}^* / \text{kcal mol}^{-1}$	$t_{1/2} (25^\circ\text{C})$
7	24,7	37 Std.
11	22,8*	1,5 Std.
12	22,3*	52 Min.
13	28,6	3 J.

7.8 Einfluss der Viskosität

Da bei den HTIs **Z-11** – **13** ein polaritätsabhängiger neuer Zustand *T* gefunden wurde, durch den die *E*-Isomeren ausbeuten im PSS sinken und lange Lebenszeiten im angeregten Zustand in polaren Lösungsmitteln gemessen wurden, muss überprüft werden, ob diese Eigenschaften eventuell auch viskositätsabhängig sind.

Fluoreszenzquantenausbeuten sind oft abhängig von der Viskosität des verwendeten Lösungsmittels. Ein bekanntes Beispiel ist 9-(2-Carboxy-2-cyanovinyl)julolidin (CCVJ) oder 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (DMABN).^[222-223] Nach Anregung dieser Moleküle können zwei verschiedene Zustände mit unterschiedlichen Geometrien vorliegen, eine planare sowie verdrehte. Durch die Drehung um die Dimethylaminogruppe in DMABN oder Cyanogruppe in CCVJ entsteht eine Ladungstrennung (Charge-Transfer) im angeregten Zustand. Diese Zustände verursachen unterschiedliche Fluoreszenzbanden, der planare Zustand verursacht eine kurzwellige Fluoreszenz, der verdrehte Zustand eine langwellige. Beide Moleküle sind bekannte Beispiele für die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Viskosität der verwendeten Lösungsmittel. Viskose Lösungsmittel verhindern die Drehung um eine Dimethylamino- oder Cyanogruppe, sodass es nicht zu einer Ausbildung der Ladungstrennung kommen kann. Das Molekül relaxiert stattdessen vermehrt durch einen strahlenden Übergang in den Grundzustand, somit steigt die Fluoreszenzintensität. In weniger viskosen Lösungsmitteln kann das Molekül durch Drehung eine Ladungstrennung ausführen und dabei relaxiert das Molekül durch einen strahlungslosen Übergang zurück in den Grundzustand. Die Fluoreszenzintensität ist hier geringer. Diese Moleküle, auch molekulare Rotoren genannt, können daher in verschiedenen Umgebungen als molekulare Sonden für Viskosität benutzt werden.^[222, 224-225]

Die Fluoreszenzintensitäten von HTIs **Z-11**, **Z-12** und **Z-13** wurden in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität untersucht. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die Bewegung der

Photoisomerisierung durch viskose Lösungsmittel beeinträchtigt wird. Als Lösungsmittel wurden cHex und *n*-Hexadecan ausgewählt, sowie Acetonitril, DMSO und Ethylenglykol. cHex und *n*-Hexadecan haben ungefähr die gleiche Polarität, aber unterschiedliche Viskosität, wie auch Acetonitril und DMSO (Tabelle 22). Ein Wert für die Polarität ($E_T(30)$) von *n*-Hexadecan existiert nicht, aber unpolare Alkane liegen im Bereich $E_T(30) = 30 - 31 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[219] Bei allen Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurde die optische Dichte der Absorption auf ca. eins eingestellt. Die Anregung der Fluoreszenz wurde immer am jeweiligen Absorptionsmaximum durchgeführt.

Tabelle 22: Fluoreszenzintensitäten von HTI **Z-11**, **Z-13** und **Z-12** bei einer optischen Dichte von ca. eins in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Viskosität	$E_T(30)$	Fluoreszenzintensität		
	$\rho / \text{cP}^{[226]}$	$/ \text{kcal mol}^{-1} \text{ }^{[219]}$	Z-11	Z-12	Z-13
cHex	0,894	30,9	160	760	430
<i>n</i> -Hexadecan	3,032	-	270	1110	670
Acetonitril	0,369	45,6	20	10	80
DMSO	1,987	45,1	30	20	110
Ethylenglykol	16,1	56,3	70	100	-

Die Fluoreszenzintensität von HTI **Z-11** in *n*-Hexadecan ist ca. doppelt so hoch wie die in cHex, jedoch ist die Viskosität um das Dreifache höher (Tabelle 22 und Abbildung 49a). Ebenso wie in cHex wurde auch in *n*-Hexadecan eine *Z/E* Photoisomerisierung beobachtet. Eine starke Beeinflussung der Fluoreszenzintensität durch die hohe Viskosität ist hier nicht gegeben (Abbildung 46).

Im Vergleich mit polaren Lösungsmitteln besitzt **Z-11** in Ethylenglykol die höchste Fluoreszenzintensität, die ungefähr doppelt so hoch ist wie die von DMSO. In Acetonitril ist die niedrigste Fluoreszenzintensität zu beobachten, mit nur noch einer halb so hohen Intensität wie in DMSO. In allen polaren Lösungsmitteln ist eine duale Fluoreszenz sichtbar (Tabelle 22 und Abbildung 49a). Die Viskosität von Ethylenglykol, DMSO und Acetonitril sind in Tabelle 22 angegeben. Die Fluoreszenzintensität ist im viskosen Ethylenglykol am höchsten und mit abnehmender Viskosität sinken auch die Intensitäten. Jedoch werden die Maxima der dualen Fluoreszenz unterschiedlich stark von der Viskosität beeinflusst. In Ethylenglykol hat das Maximum der kurzwelligen Fluoreszenz eine höhere Intensität als die langwellige. Die Maxima in DMSO und Acetonitril haben beide gleich starke Intensitäten. Da die kurzwellige Fluoreszenz aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ entsteht, wird dieser Zustand offenbar etwas stärker von der Viskosität begünstigt als der Zustand *T*. Welcher Prozess im $S_{1\text{MinZ}}$ jedoch genau durch die Viskosität beeinflusst wird, die Photoisomerisierung oder Besetzung des Zustands *T*, darüber kann hier keine Aussage getroffen werden.

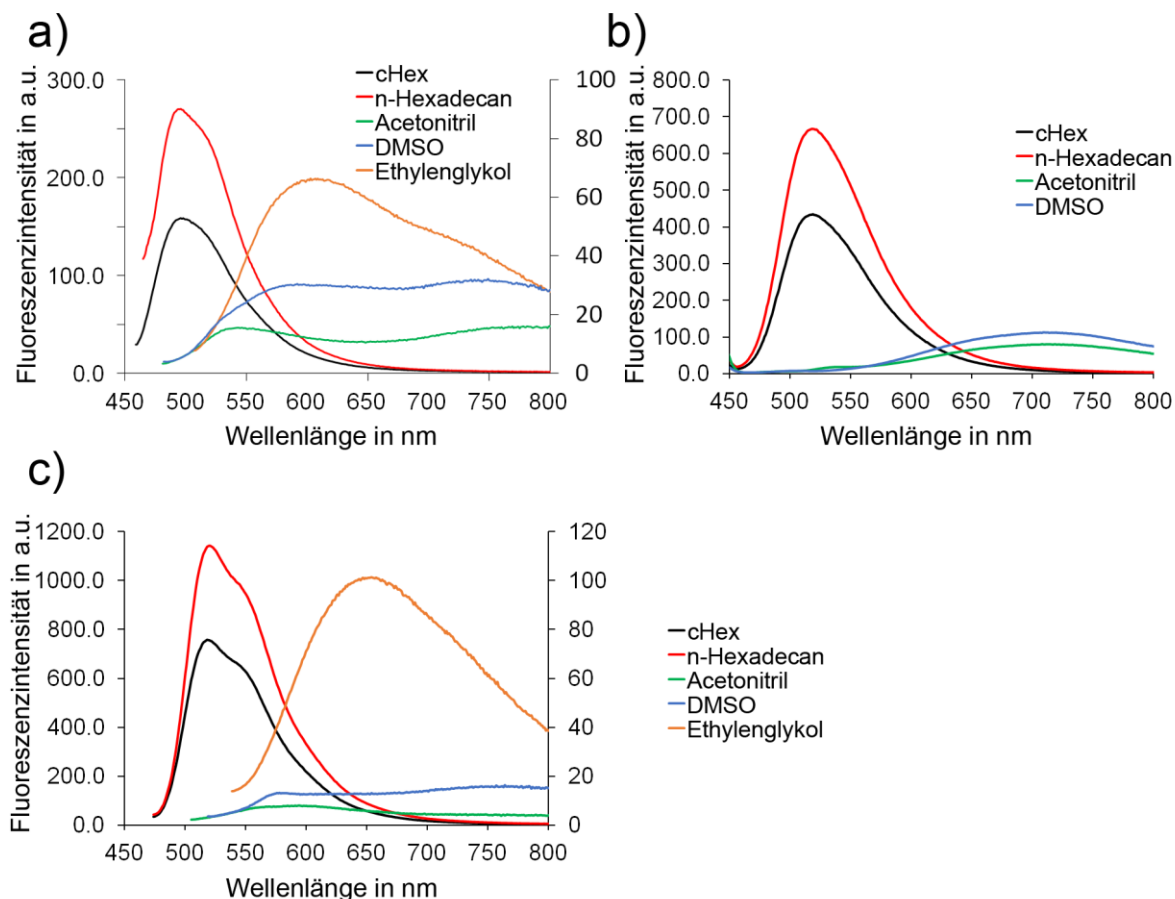


Abbildung 49: Stationäre Fluoreszenzspektren in unterschiedlich viskosen Lösungsmitteln (sekundäre Achse: Acetonitril, DMSO, Ethylenglykol) von HTI Z-11 (a), Z-13 (b) und Z-12 (c) bei einer optischen Dichte von ca. eins. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[4]; Copyright 2016 American Chemical Society.

HTI Z-12 und Z-13 zeigen ähnliches Verhalten wie Z-11. Im viskosen, unpolaren Lösungsmittel wie *n*-Hexadecan ist die Fluoreszenzintensität höher als im niedrig viskosen Lösungsmittel cHex. HTI Z-12 zeigt eine zehnfach höhere Fluoreszenzintensität in Ethylenglykol als in Acetonitril, aber die gesamte Fluoreszenzintensität ist immer noch sehr gering und um eine Größenordnung kleiner als in den apolaren Lösungsmitteln. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Ethylenglykol beträgt $3 \cdot 10^{-2}\%$, in DMSO nur noch $9 \cdot 10^{-3}\%$. Daher können die Viskositätseffekte auf die Bewegung des Moleküls im angeregten Zustand in erster Näherung vernachlässigt werden. Für HTI Z-13 ist in den polaren Lösungsmitteln DMSO und Acetonitril ein breites Maximum sichtbar, ohne große Intensitätsunterschiede. Über die Intensität in Ethylenglykol kann hier keine Aussage getroffen werden, da eine Aggregation von HTI Z-13 vorhanden ist (Abbildung 50).

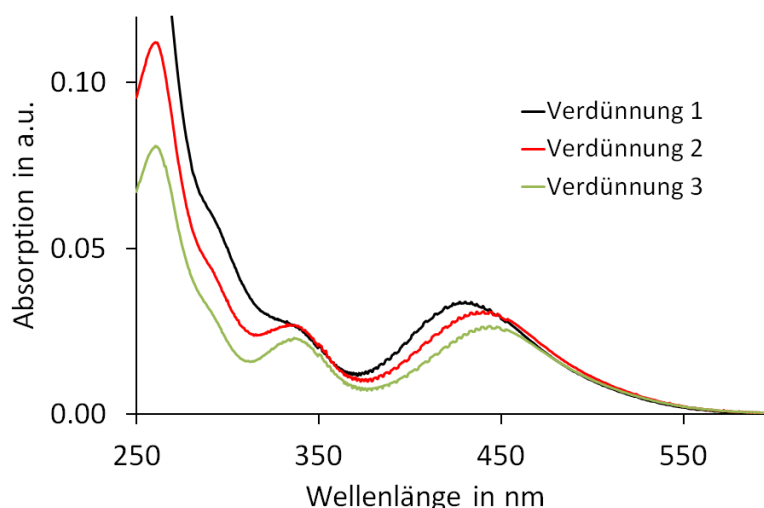


Abbildung 50: Aggregation von HTI Z-13 in Ethylenglykol ist durch die signifikante Rotverschiebung der Maxima und Erhöhung der spektralen Auflösung bei zunehmender Verdünnung erkennbar.

DMSO besitzt bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Viskositätswerte (cP), welche in Tabelle 23 angegeben sind. Bei hohen Temperaturen sinkt die Viskosität, im Vergleich von 25 °C zu 70 °C hat sich der Wert mehr als halbiert. Die Fluoreszenzspektren von HTI Z-11 in DMSO bei verschiedenen Temperaturen wurden durch Messungen von *Florian Trommer* aus der Arbeitsgruppe *Zinth* aufgenommen und sind in Abbildung 51 zu sehen. Die Intensitäten der Fluoreszenz variieren im Temperaturbereich von 20 – 80 °C kaum, auch hier ist kein signifikanter Einfluss der Viskosität auf die verschiedene Population der Zustände gegeben.

Tabelle 23: Temperaturabhängigkeit der Viskosität ρ von DMSO.^[227]

Temperatur / °C	Viskosität ρ / cP
25	1,987 ^[226]
40	1,51
50	1,28
60	1,11
70	0,968
80	0,857

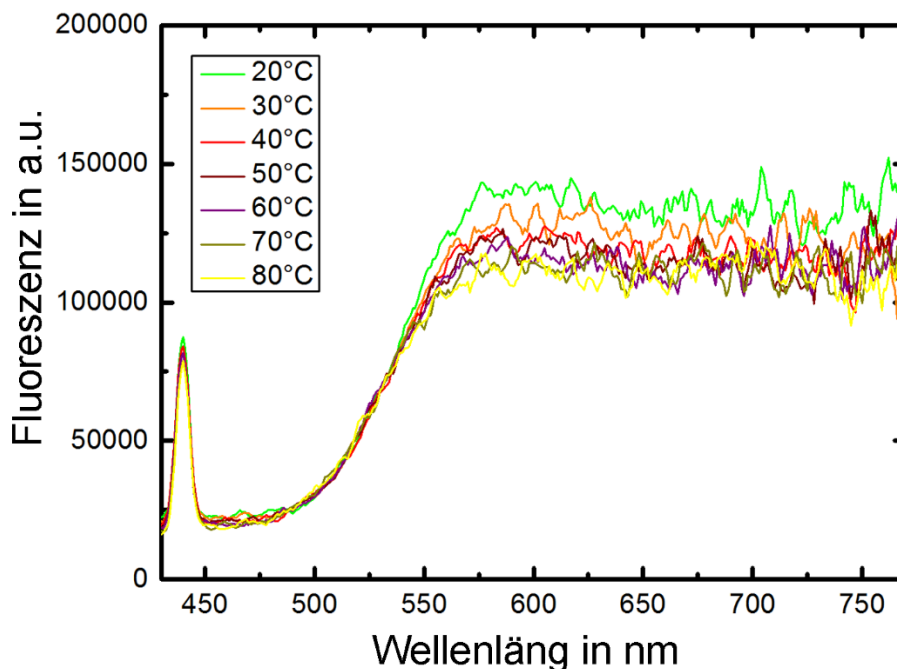


Abbildung 51: Fluoreszenzspektren von HTI Z-11 in DMSO bei verschiedenen Temperaturen. Die Viskosität hat keinen Einfluss auf die verschiedenen Zustände, die Fluoreszenzintensität ist bei allen Temperaturen nahezu gleich. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[4]; Copyright 2016 American Chemical Society.

7.9 Diskussion

Die hier präsentierten Ergebnisse deuten auf einen neuen polaren Zustand hin, der abhängig von der Lösungsmittelpolarität in HTIs Z-11 – 13 auftritt und nicht zu einer Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung führt. Der Isomerisierungsmechanismus der HTIs wurde bisher immer als Bewegung um die zentrale Doppelbindung beschrieben.^[3, 139-141, 143-144]

HTI Z-7 zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln eine moderate Solvatochromie der Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Abbildung 43a, b). Die Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} sind in unpolaren Lösungsmitteln (cHex: 32%) höher, als in polaren (DMSO: 14%). Zudem sind die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_{fl} wie zu erwarten sehr gering.^[150] Die Kinetiken, welche durch die globalen multiexponentiellen Fitfunktionen der transienten Absorptionsdaten erhalten wurden, zeigen eine Verlangsamung der Isomerisierung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität. Im Kapitel 6 wird der lineare Zusammenhang zwischen der Isomerisierungsgeschwindigkeit und der Hammett-Konstante erläutert. Aufgrund der Fähigkeit der Donoren die S_{1MinZ} oder S_2 Zustände unterschiedlich stark zu stabilisieren, verändern sich die relativen Lagen dieser Zustände und somit auch die Höhen der Barrieren. Somit kommt es zu einer langsameren oder schnelleren Isomerisierung.^[3] Die Verlangsamung der Isomerisierung von HTI Z-7 in polaren Lösungsmitteln wird durch eine höhere

Barriere zwischen $S_{1\text{MinZ}}$ und S_2 Zustand verursacht. Die Lage der Zustände kann durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden. Die Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln weisen nur eine geringe Solvatochromie auf, daher ist der FC Bereich unpolarer als der $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand. Die Lage des $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand kann durch die Fluoreszenzmaxima überprüft werden und zeigt eine stärker Solvatochromie. Da die Kinetiken sich in polaren Lösungsmitteln verlangsamen, muss die Barriere zwischen dem $S_{1\text{MinZ}}$ und S_2 Zustand größer werden. Aussagen über die energetische Lage des S_2 Zustandes können nur indirekt aus den Lösungsmittelabhängigen Barrieren für die Photoisomerisierung getroffen werden. Offenbar ist die Polarität des $S_{1\text{MinZ}}$ größer als von S_2 . Aus den hier gewonnenen Ergebnissen der photophysikalischen Eigenschaften von HTI Z-7 in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt sich das schon bekannte Reaktionsschema der Isomerisierung. Nach Photoanregung in den FC Bereich, relaxiert der HTI Z-7 in den $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand und gelangt über eine Barriere in den S_2 . Über die konische Durchschneidung (CoIn_{S_2}), an der das Molekül um 90° verdreht ist, gelangt es zurück in den Grundzustand S_0 (Abbildung 52a).

Im unpolaren Lösungsmittel cHex beträgt ϕ_{ZE} von HTI Z-11 56%, die Isomerisierung um die Doppelbindung ist sehr effizient. Durch Berechnungen von *Artur Nenov* beträgt die Wahrscheinlichkeit der Doppelbindungsisomerisierung maximal nur 50%, da in der konischen Durchschneidung die gleiche Wahrscheinlichkeit besteht, dass das Molekül zum Z- oder E-Isomer relaxiert.^[151] Allerdings ist dies von der genauen Geometrie der konischen Durchschneidung abhängig, so dass auch Quantenausbeuten $>50\%$ möglich sein können. Aufgrund der geringen Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} ist die Wahrscheinlichkeit für ein strahlender Übergang aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ in den Grundzustand S_0 sehr klein. Aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand ist der Weg über den S_2 Zustand und die konische Durchschneidung (CoIn_{S_2}) sehr effizient. Aufgrund der hohen Isomerisierungsquantenausbeute sind zusätzliche Kanäle aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand S_0 unwahrscheinlich. Die Isomerisierungskinetik τ_{ZE} ist mit 1,8 ps schneller, als die von HTI Z-7 in cHex. In der transienten Absorption sind keine weiteren Zustände sichtbar.

In polaren Lösungsmitteln ändert sich das Verhalten von HTI Z-11. In den stationären Fluoreszenzspektren ist eine starke positive Solvatochromie sichtbar, teilweise auch duale Fluoreszenzen, mit Stokes Verschiebungen von mehr als 200 nm. Gleichzeitig bleiben die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_{fl} gering. Die Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} sinken in polaren Lösungsmitteln stark ab und in den transienten Absorptionen ist ein neuer und polarer Zustand T aufgetreten, der eine stark polaritätsabhängige Emission aufweist. Die Lebensdauern des Zustandes T sind abhängig vom Lösungsmittel. In mäßig polaren Lösungsmitteln wie THF zerfällt Zustand T mit 357 ps, in DMSO mit 13 ps. Aufgrund den geringen Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} in polaren Lösungsmitteln ist die Z/E Isomerisierung um die Doppelbindung nicht mehr der favorisierte Reaktionsweg zurück in den Grundzustand S_0 . Ein analoges Verhalten zeigte sich auch für HTI Z-12.

Solche starken Auswirkungen von Lösungsmittelpolaritäten auf den Zustand *T* sprechen für eine veränderte Polarität und Geometrie im angeregten Zustand. Andere Photoschalter, wie Stilbene oder Biphenyle, die sowohl eine Verdrehung um die Einfachbindung als auch starken Donor-Akzeptor Systeme beinhalten, weisen einen TICT (verdrillten intramolekularen Ladungstransfer, engl. *twisted intramolecular charge transfer*) Zustand in polaren Lösungsmitteln auf.^[114, 129-132, 228] Durch die Verdrehung innerhalb des Moleküls wird eine Ladungstrennung erzeugt, welche durch ein polares Lösungsmittel stabilisiert wird.^[229-230] TICT Zustände besitzen große Stokes Verschiebungen in polaren Lösungsmitteln und lange Zerfallsraten. Die Relaxation zurück in den Grundzustand erfolgt durch Drehung um Einfachbindungen.

Bei den Messungen der photophysikalischen Eigenschaften von HTI **Z-11** und **Z-12** wurden sehr große Stokes Verschiebungen, ein neuer Zustand *T* mit langen Lebenszeiten und geringe Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} in polaren Lösungsmitteln gemessen. Dieser Ergebnisse ähneln stark einem TICT Zustand und daher kann davon ausgegangen werden, dass der neue Zustand *T* diesem entspricht. Demzufolge wird der Zustand *T* nun als TICT Zustand bezeichnet.

Da der TICT Zustand ein sehr polarer Zustand ist, wird dieser durch die unterschiedlichen Lösungsmittelpolaritäten unterschiedlich stark stabilisiert und populiert. Daher wurden Reaktionsmodelle in unpolaren (cHex), mäßig polaren (CH₂Cl₂) und stark polaren (DMSO) Lösungsmitteln entwickelt (Abbildung 52).

In unpolaren Lösungsmitteln wie cHex wird der polare TICT Zustand in HTI **Z-11** nicht stabilisiert. Energetisch verbleibt dieser Zustand hoch und kann dadurch nicht populiert werden (Abbildung 52b). Nach Anregung in den FC Bereich relaxiert der HTI in den S_{1MinZ} Zustand, der im Vergleich zum TICT unpolarer ist.^[3, 150] Die hieraus entstehende Fluoreszenz ähnelt der Fluoreszenz von **Z-7** in cHex. Aus dem S_{1MinZ} Zustand gelangt das Molekül über eine Barriere in den S₂ Zustand und über die konische Durchschneidung CoInS₂ in den Grundzustand. Eine sehr effiziente Doppelbindungsisomerisierung findet in cHex statt (ϕ_{ZE} 56%). Trotz der Verdrehung des Moleküls im Grundzustand als Voraussetzung für die Ausbildung eines TICT Zustandes, wird in in cHex dieser Zustand nicht populiert.^[228, 231-232]

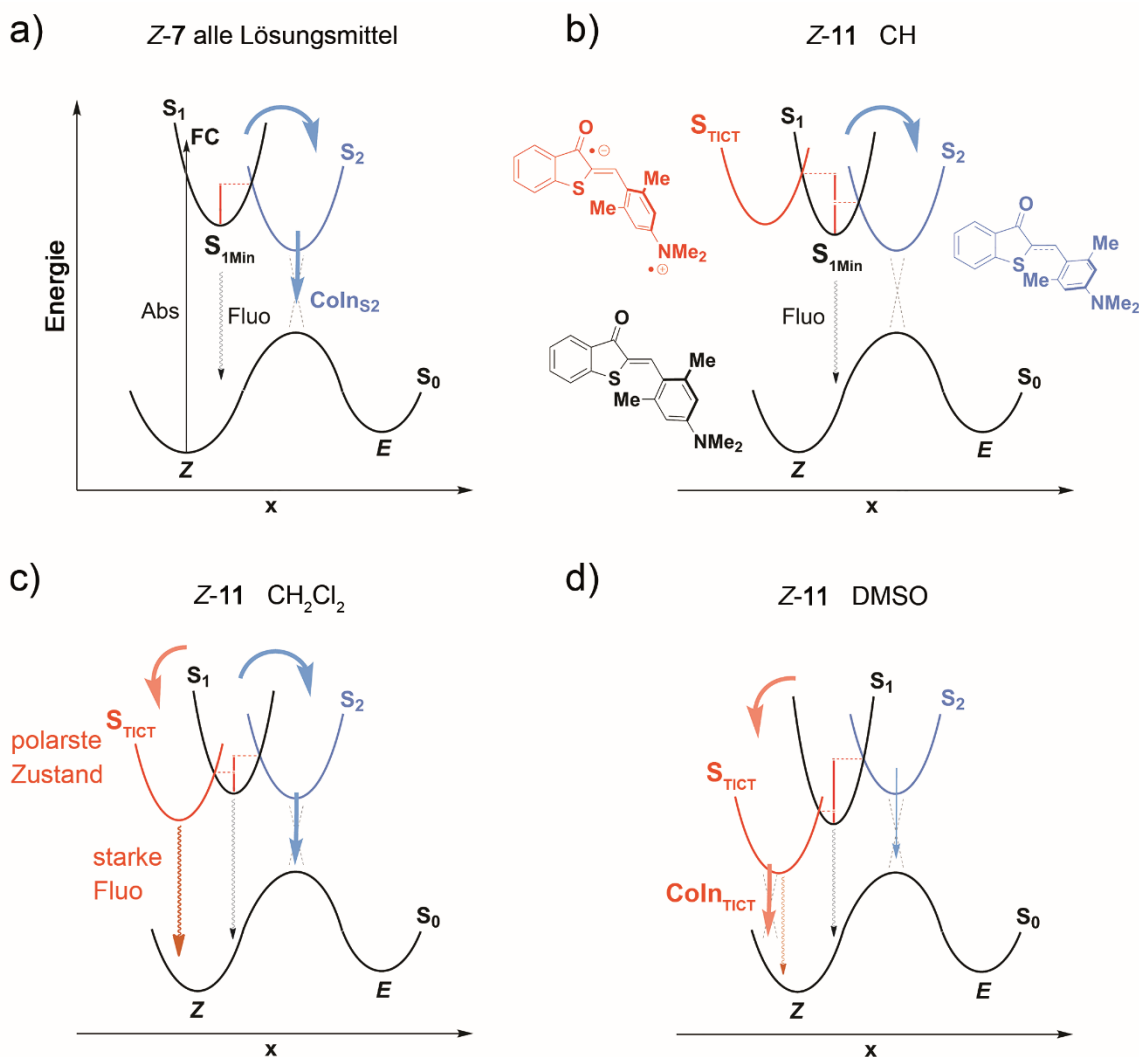


Abbildung 52: Reaktionsschema von HTIs Z-7 und Z-11 nach Photoanregung. Die möglichen Reaktionswege wurden mit Pfeilen verdeutlicht, die Energiebarrieren mit roten Balken gekennzeichnet. (a) Nach Anregung aus dem S_0 Zustand in den FC Bereich relaxiert HTI Z-7 in den S_{1MinZ} Zustand. Durch einen strahlenden Übergang (Fluoreszenz, schwarze Pfeile) aus dem S_{1MinZ} Zustand kann das Molekül den S_0 Zustand erreichen. Des Weiteren kann es die Barriere in den S_2 Zustand überwinden und über die konische Durchschneidung ($CoIn_{S2}$) unter Isomerisierung in den S_0 Zustand zurückkehren. (b) Im unpolaren cHex ist der TICT Zustand von Z-11 energetisch nicht erreichbar. Der Reaktionsweg führt ausschließlich über Relaxation aus dem S_{1MinZ} (innere Konversion oder Fluoreszenz) oder über den S_2 Zustand und die $CoIn_{S2}$ zurück in den S_0 Zustand. (b) Im mäßig polaren CH_2Cl_2 ist die Hyperpotentialfläche des TICT Zustandes so weit abgesenkt, dass das HTI Molekül diese Barriere überwinden kann. Eine starke Fluoreszenz, verschoben zu längeren Wellenlängen ist charakteristisch für diesen Zustand. In mäßig polaren Lösungsmitteln ist der Reaktionsweg über den S_2 Zustand und $CoIn_{S2}$ noch erreichbar, sodass auch eine Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung möglich ist. (c) In DMSO wird der TICT Zustand durch die Lösungsmittelstabilisierung so weit abgesenkt, dass fast ausschließlich dieser Zustand populierte wird. Eine konische Durchschneidung ($CoIn_{TICT}$) sorgt für eine effiziente Depopulation und somit für kurze Lebenszeiten des TICT Zustandes. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[4], Copyright 2016 American Chemical Society.

In mäßig polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und THF kann der TICT Zustand energetisch stabilisiert werden und wird dadurch für HTI Z-11 zugänglich (Abbildung 52b). Nach Anregung in den FC Bereich

und Relaxation in den $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand ist daher die Population des S_2 oder des S_{TICT} Zustandes möglich. Über den S_2 Zustand kann das Molekül die konische Durchschneidung CoIn_{S_2} erreichen und gelangt dadurch in den Grundzustand S_0 des *Z*- oder *E*-Isomers. Diese Bewegung entspricht einer Drehung um die zentrale Doppelbindung. Zudem kann in mäßig polaren Lösungsmitteln aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand der S_{TICT} populierte werden. Durch Rotation um die C–C-Einfachbindung und anschließender inneren Konversion erreicht es wieder den Grundzustand S_0 des *Z*-Isomers. In HTI *Z-7* wurde kein TICT Zustand in den untersuchten Lösungsmitteln gefunden. Trotz starkem Donor in *para*-Position wird dieser Zustand nicht besetzt. Erst eine Verdrehung im Molekül, wie sie in HTIs *Z-11* – *13* vorhanden ist, senkt die Reaktionsbarriere so weit ab, dass eine Population des TICT Zustandes ermöglicht wird. In der Literatur werden auch planare TICT Systeme mit starken Donoren und Akzeptoren beschrieben.^[128, 233-237] In den untersuchten HTIs wurde eine Ausbildung des TICT Zustandes ohne Verdrehung allerdings nicht beobachtet. Möglicherweise besitzt HTI *Z-7* eine zu gering polarisierbare Doppelbindung, um eine Drehung um die Einfachbindung im angeregten Zustand durchzuführen. TICT Zustände besitzen oft lange Lebenszeiten, welche durch niedrige Raten der inneren Konversion verursacht werden.^[238] Auch die TICT Zustände von HTIs *Z-11* – *13* zerfallen mit langen Zeiten. Bei Zunahme der Polarität werden diese Zeiten kürzer. Der TICT Zustand von HTI *Z-11* besitzt in THF eine Lebensdauer von 357 ps, in CH_2Cl_2 nur noch 207 ps. Die Lebensdauer in HTI *Z-12* in CH_2Cl_2 verkürzt sich auf 26 ps (THF 250 ps).

In stark polaren Lösungsmitteln wird der TICT Zustand besonders gut stabilisiert und dadurch verläuft der Reaktionsweg fast ausschließlich über den S_{TICT} . Eine Isomerisierung über die CoIn_{S_2} findet kaum noch statt, die Isomerisierungsquantenausbeute $\phi_{Z/E}$ von *Z-11* in DMSO beträgt daher nur noch 1,8%, von *Z-12* in DMSO sogar nur noch 0,2%. Durch die starke Stabilisierung des TICT Zustandes, nähern sich die Hyperpotentialflächen von S_{TICT} und S_0 so weit an, dass ein neuer Zerfallskanal entsteht. Die Konsequenz daraus sind kurze Zerfallsraten (*Z-11* $\tau_{\text{TICT}} = 13$ ps, *Z-12* $\tau_{\text{TICT}} = 7,0$ ps). In der stationären Fluoreszenz sind duale Fluoreszenzen sichtbar. Die kurzwellige Fluoreszenz entsteht aus dem $S_{1\text{MinZ}}$ Zustand heraus, und ähnelt derjenigen von *Z-7*. Die langwellige Fluoreszenz kann dem polaren TICT Zustand zugeordnet werden.

Auch in HTI *Z-12* kann eine Besetzung des TICT Zustandes abhängig der Lösungsmittelpolarität erfolgen. Die Zeitkonstanten, Isomerisierungsquantenausbeute $\phi_{Z/E}$ und stationäre Fluoreszenz zeigen jedoch, dass der S_{TICT} schon in mäßig polaren Lösungsmitteln energetisch stark abgesenkt ist und daher stark populierte wird. Gleichzeitig erfolgt auch die Rückkehr in den Grundzustand S_0 aus dem TICT heraus bereits in diesen Lösungsmitteln sehr effizient (in CH_2Cl_2 : $\tau_{\text{TICT}} = 26$ ps, $\phi_{Z/E} = 0,3\%$). Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass *Z-12* im angeregten Zustand polarer als *Z-11* ist, was durch den stärkeren Donorcharakter der Substituenten verursacht wird. Julolidin (σ^+ : –2,03) ist ein stärkerer Elektronen-Donor als Dimethylamin (σ^+ : –1,70).

Für HTI Z-13 wird schon in cHex ein langlebiger angeregter Zustand ($\tau = 75$ ps) mit rotverschobener Absorption beobachtet. Die Isomerisierungsquantenausbeute ϕ_{ZE} beträgt hier 30%. Im stationären Fluoreszenzspektrum ist das Maximum nicht zu höheren Wellenlängen verschoben, verglichen mit Z-7, Z-11 und Z-12. In Lösungsmitteln höherer Polaritäten sinken die Werte von ϕ_{ZE} . Die Stokes Verschiebung wird mit steigender Polarität größer (DMSO: 277 nm), eine duale Fluoreszenz ist nicht vorhanden. Die Verdrehung innerhalb des Moleküls ist geringer, als bei Z-11 und Z-12, wodurch es möglicherweise schwieriger ist den TICT Zustand zu populieren. Daher ist es unwahrscheinlich, dass im unpolaren cHex der langlebige Zustand dem S_{TICT} zugeordnet werden kann. In der Kristallstruktur wurde ein sehr geringer N-S Abstand von 2,84 Å bestimmt. Dies kann ein Hinweis auf eine positive Interaktion zwischen dem Stickstoff und dem Schwefel sein, welche durch unpolare Lösungsmittel stabilisiert wird. Eine mögliche Erklärung des Verhaltens im angeregten Zustand in cHex könnte daher auch eine Planarisierung im angeregten Zustand sein (PICT, engl. *Planar Intramolecular Charge Transfer*), die sich durch große Stokes Verschiebungen und lange Lebenszeiten äußert.^[239] Allerdings sprechen hier die geringen Fluoreszenzausbeuten und die stark verminderten Isomerisierungsausbeuten in polaren Lösungsmitteln eher für das Vorliegen eines TICT Zustandes.

Durch die *ortho*-Substituenten am Stilbenfragment sind HTIs Z-11 – 13 in Lösung verdreht. Durch diese Vorverdrehung um die C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment und dem starken Donor-Akzeptor System, kann hier ein TICT Zustand generiert werden. Dabei wird eine Ladungstrennung erzeugt, bei dem eine negative Ladung im Thioindigofragment und eine positive im Stilbenfragment vorliegt (Abbildung 52). Die Relaxation der Moleküle aus dem angeregten Zustand geschieht durch Drehung um die C–C-Einfachbindung. Eine weitere Möglichkeit kann auch durch Drehung der C–N-Bindung von HTI Z-11 oder Z-13 erfolgen, es muss jedoch dazu die Konjugation innerhalb des Stilbenfragments aufgehoben werden, was unwahrscheinlich ist. In HTI Z-12 ist die C–N-Bindung durch die Verwendung von Julolidin nicht frei drehbar. Da dieses HTI ebenfalls einen TICT Zustand mit äußerst Ähnlichem Verhalten in polaren Lösungsmitteln aufweist wie bei Z-11 und Z-13, relaxieren HTIs also durch eine Drehung um die C–C-Einfachbindung.

Die Populationen des S_2 oder S_{TICT} Zustandes nach der Photoanregung aus dem S_{IMinZ} Zustand können entweder unabhängig voneinander oder nacheinander ablaufen. So könnte nach der Anregung in den FC Bereich erst der S_{IMinZ} Zustand populiert werden, aus dem dann ein gewisser Anteil der Moleküle den S_{TICT} erreichen kann. Andererseits könnten diese beiden Zustände auch direkt aus dem FC Bereich über getrennte Wege erreicht werden. Wenn eine Besetzung von S_{IMinZ} und S_{TICT} über eine Verzweigung aus dem FC Bereich erfolgte, würden die Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} in polaren Lösungsmitteln nicht extrem stark abnehmen, diese Werte sollten eher konstant bleiben. Zudem ist in den transienten Absorptionsdaten gleichzeitig mit dem Zerfall der SE die Bildung des TICT Zustandes zu sehen.

Desweiteren ergibt sich die Frage, ob der TICT-Zustand zu einer Einfachbindungsrotation führt, die unabhängig von der Doppelbindungsisomerisierung ist, oder ob es sich um gekoppelte Bewegungen handelt. Die hier vorgestellten Ergebnisse weisen nach, dass es sich höchstwahrscheinlich um unabhängige Bewegungen handelt, da in cHex nur Photoisomerisierung um die Doppelbindung auftritt und in DMSO die TICT-induzierte Einfachbindungsrotation nicht mit Photoisomerisierung der Doppelbindung zusammen auftritt.

7.10 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde eine selektive Kontrolle der lichtinduzierten Bewegung innerhalb des HTI Moleküls durch Lösungsmittelpolarität vorgestellt. Voraussetzungen hierfür sind starke Donoren am Stilbenfragment sowie eine Verdrehung um die C–C-Einfachbindung im Grundzustand. HTI Z-11 besitzt eine hohe Isomerisierungsquantenausbeute im unpolaren Lösungsmittel cHex ($\phi_{ZE} = 56\%$) und ist damit der effizienteste Photoschalter der bisher in der HTI-Klasse beschrieben wurde. In polaren Lösungsmitteln wird die Isomerisierung von HTI Z-11 fast vollständig unterdrückt. Der TICT Zustand mit einem zusätzlichen Zerfallskanal erreicht durch Drehung um die C–C-Einfachbindung den Grundzustand des Z-Isomers. In DMSO sinkt die Isomerisierungsquantenausbeute auf unter 5%, sodass mehr als 90% der Moleküle eine Drehung um die Einfachbindung ausführen.^[4] Der Mechanismus der TICT Bildung wurde mit Hilfe von zeitaufgelöster Absorption und Fluoreszenz experimentell bewiesen.

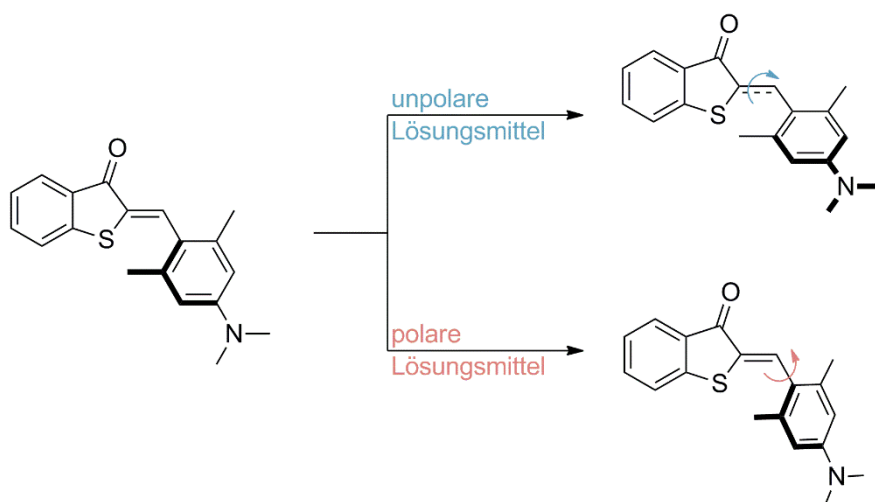


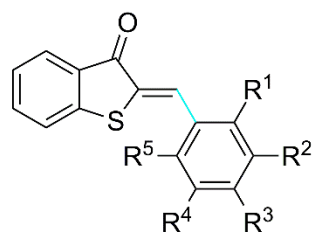
Abbildung 53: In HTIs mit starken Donoren sowie Verdrehung um die C–C-Einfachbindung (rot markiert) im Grundzustand sind zwei unterschiedliche lichtabhängige Bewegungen möglich. In unpolaren Lösungsmitteln findet eine sehr effiziente Z/E Isomerisierung durch Drehung um die zentrale Doppelbindung statt. In polaren Lösungsmitteln dagegen findet fast ausschließlich eine Drehung um die C–C-Einfachbindung statt.

8 Voraussetzungen zur Ausbildung eines TICT Zustandes

Die folgenden Messungen und Ergebnisse wurden im *Journal of Physical Chemistry Letters*^[5] veröffentlicht. HTIs Z-11 und Z-12 wurde bereits im *Journal of the American Chemical Society* veröffentlicht.^[4]

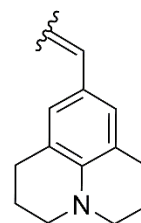
Wie bereits veröffentlicht und im vorherigen Kapitel gezeigt, bilden HTIs Z-11 und Z-12 in polaren Lösungsmittel einen TICT Zustand aus.^[4] Beide HTIs sind im Grundzustand um die Einfachbindung zum Stilbenfragment verdreht und besitzen außerdem starke Donoren am Stilbenfragment. Durch die intramolekulare Ladungstrennung, ist der TICT Zustand sehr polar. Nur in polaren Lösungsmitteln wird dieser energetisch soweit stabilisiert, dass er populierte werden kann. Die Relaxation aus dem S_{TICT} erfolgt hauptsächlich durch IC und wahrscheinlich über eine zusätzliche konische Durchschneidung ($CoIn_{TICT}$). Zusätzlich fluoresziert dieser Zustand schwach, was zu dualen Fluoreszenzen oder einer Fluoreszenz mit großen Stokes Verschiebung führt. Bei HTIs Z-11 und Z-12 wurde gezeigt, dass ein polarer TICT Zustand in mäßig polaren und polaren Lösungsmitteln populierte werden kann.^[4]

In diesem Teil der Arbeit werden die geometrischen und elektronischen Voraussetzungen zur Ausbildung eines TICT Zustandes in HTI untersucht. Durch planare HTIs mit starken Donoren wird hier überprüft, ob eine Verdrehung um die C–C-Einfachbindung eine Voraussetzung für einen TICT Zustand ist. HTI Z-8 mit dem Substituenten Julolidin ist ein sehr starker Donor. Die Donorstärke kann mittels dem Hammett Parameter σ^+ quantifiziert werden (Kapitel 6.1). Der Substituent Julolidin (σ^+ : $-2,03^{[203]}$) ist ein stärkerer Donor als eine Dimethylaminogruppe in *para*-Position (σ^+ : $-1,70^{[218]}$). Bei den vorherigen Studien wurde gezeigt, dass eine *para*-Dimethylaminogruppe in einem planaren HTI nicht ausreicht, um einen TICT Zustand zu populieren (HTI Z-7). Methoxygruppen in *para*-Position haben mit einer Hammett Konstante σ^+ von $-0,78$ nur eine mäßig starke donierende Wirkung, noch schwächer sind Methylgruppen (σ^+ : $-0,15$). Hier wird untersucht, ob TICT Ausbildung durch mehrfach-Substitution mit verschiedenen solchen schwächeren Donoren initiiert werden kann. Auch wird überprüft, ob eine Ausbildung des TICT Zustandes abhängig vom Winkel zwischen Thioindigo- und Stilbenfragment auftritt. Absorptions- und Fluoreszenzdaten, zeitaufgelöste Femtosekundenspektroskopie und Quantenausbeuten wurden von HTIs Z-8 und Z-14 – 17 in den Lösungsmitteln Cyclohexan (cHex), CH_2Cl_2 und DMSO gemessen. HTI Z-12 wird zum Vergleich hier nochmals aufgeführt.



HTI	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
14	Me	H	Me	H	Me
15	Me	Me	Me	Me	Me
16	Me	H	OMe	H	Me
17	OMe	H	OMe	H	OMe

HTI **8**



HTI **12**

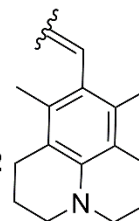


Abbildung 54: Strukturen der auf TICT Bildung hin untersuchten HTIs. Einige HTIs sind um die hier markierte C–C-Einfachbindung verdreht.

8.1 Verdrehung der HTIs

Im kristallinen Zustand liegt HTI **8** planar vor. Alle anderen HTIs, die in Abbildung 55 gezeigt sind, sind durch zweifache Substitutionen in *ortho*-Position am Stilbenteil um die C–C-Einfachbindung verdreht. In Tabelle 24 sind die Winkel der Verdrehung angegeben sowie deren C–C-Doppelbindungslänge.

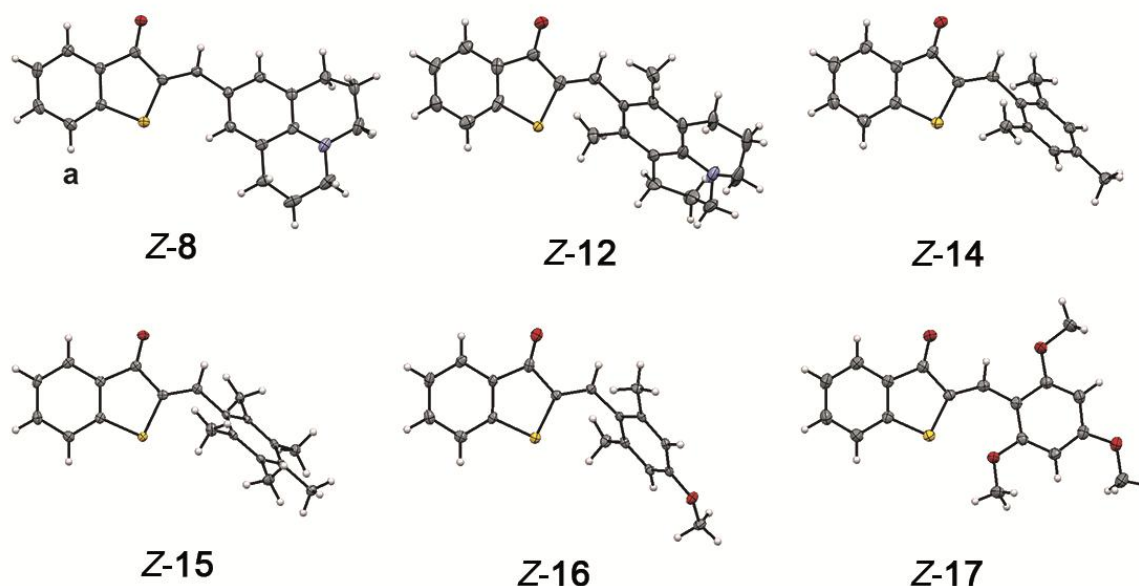


Abbildung 55: Kristallstrukturen von HTIs Z-8, Z-12 und Z-14 – 17. HTIs Z-12, Z-14 – 16 zeiten eine starke Verdrehung um die C–C-Einfachbindung durch zwei Substituenten in den *ortho*-Positionen des Stilbenfragments. HTI Z-8 liegt planar vor. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, N blau.

HTIs Z-12 und Z-14 – 16 sind durch die Methylsubstituenten am Stilbenfragment stark um die C–C-Einfachbindung verdreht. HTI Z-17 besitzt in der Kristallstruktur einen Torsionswinkel zwischen Stilben- und Thioindigofragment von 15° und ist trotz seiner beiden Methoxygruppen in *ortho*-Positionen fast planar. Dies könnte sowohl durch Kristallpackungseffekte verursacht werden, als auch durch eine positive S–O Interaktion zwischen dem Schwefel Atom des Thioindigofragment und dem Sauerstoff Atom der Methoxygruppe.^[240–246] Ein sehr kurzer Abstand von $2,68 \text{ \AA}$ wurde zwischen diesen Gruppen gemessen, was auf anziehende Wechselwirkungen zwischen dem S und O Atom hinweist. Im Vergleich beträgt die Summe der van der Waals Radien $3,32 \text{ \AA}$.

Tabelle 24: Winkel und C–C-Doppelbindungslänge von HTIs Z-8, Z-12 und Z-14 – 17. Der Wert, der mit * markiert wurden, ist ein Mittelwerte aus den Bindungslängen der Strukturen der Elementarzellen.

HTI	Winkel	C–C-Doppelbindungslänge / \AA
Z-8	12°	1,351*
Z-12	60°	1,336
Z-14	68°	1,336
Z-15	67°	1,333
Z-16	57°	1,336
Z-17	15°	1,354

Die C–C-Doppelbindungslänge liegt bei den verdrehten HTIs **Z-12** und **Z-14 – 16** zwischen 1,333 und 1,336 Å. Die Doppelbindung im Ethen ist 1,34 Å.^[247] Nur bei HTIs mit einem Winkel von kleiner als 15° sind längere Bindungen (zwischen 1,351 und 1,354 Å) vorhanden. Die Planarität der Moleküle führt somit zu einer längeren C–C-Doppelbindung, was durch die hier auftretende bessere Konjugation erklärt werden kann.

Um die Verdrehung der C–C Einfachbindung in Lösung abzuschätzen, werden wie schon in Kapitel 7.1 beschrieben die Änderung der chemischen Verschiebung von Proton **a** zwischen den *Z*- und *E*-Isomeren $\Delta\delta$ durch ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt. Dieser Wert gibt qualitativ die Lage des Stilbenfragments zum Proton **a** (in *ortho*-Position zum Schwefel, siehe Abbildung 41) wieder, sodass eine Aussage über die Verdrehung in Lösung getroffen werden kann. Eine detaillierte Erklärung ist im Kapitel 7.1 zu finden. Die Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ aller HTIs in verschiedenen Lösungsmitteln ist in Tabelle 26 zusammengefasst. Ein positiver Wert tritt bei planaren HTIs auf, ein negativer bei einer Verdrehung. Die gemessenen Werte geben den gleichen Trend wie die Kristallstrukturdaten wieder; HTIs **Z-8** ist in Lösung planar, alle anderen weisen eine Verdrehung auf. In den ¹H-NMR Spektren von **Z-17** in CD₂Cl₂ ist keine Verschiebung des Protons **a** vorhanden. Dies deutet, wie auch schon in der Kristallstruktur, auf eine schwache Verdrehung in Lösung hin.

Tabelle 25: Chemische Verschiebung ($\Delta\delta = \delta_Z - \delta_E$ in ppm) von HTIs **Z-17** und **Z-19** in verschiedenen Lösungsmitteln. ^1H -NMR Spektren wurden an 200 MHz (^a), 400 MHz (^b) und 800 MHz (^c) Geräten bei 27 °C aufgenommen. Positiver Wert > 0,005 ppm zeigt einen planaren HTI, ein Wert kleiner als ca. -0,05 ppm Verdrehung im HTI um 60°. Werte zwischen 0,005 – -0,05 ppm deuten auf eine Verdrehung um ca. 30° hin.

HTI	Lösungsmittel	$\Delta\delta(\text{ppm})$
Z-8	cHex- <i>d</i> ₁₂	0,082 ^b
	CD ₂ Cl ₂	<0,101 ^b
	DMSO- <i>d</i> ₆	0 ^b
Z-12	cHex- <i>d</i> ₁₂	-0,060 ^a
	CD ₂ Cl ₂	-0,049 ^b
	DMSO- <i>d</i> ₆	<-0,01 ^b
Z-14	cHex- <i>d</i> ₁₂	-0,057 ^a
	CD ₂ Cl ₂	-0,055 ^a
	DMSO- <i>d</i> ₆	<-0,08 ^a
Z-15	cHex- <i>d</i> ₁₂	-0,074 ^b
	CD ₂ Cl ₂	-0,076 ^b
	DMSO- <i>d</i> ₆	≤-0,046 ^b
Z-16	cHex- <i>d</i> ₁₂	-0,052 ^b
	CD ₂ Cl ₂	-0,049 ^b
	DMSO- <i>d</i> ₆	≤0 ^b
Z-17	cHex- <i>d</i> ₁₂	-0,019 ^b
	CD ₂ Cl ₂	0 ^b
	DMSO- <i>d</i> ₆	≤0 ^b

8.2 Stationäre Absorption und Fluoreszenz

Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden von den Z-Isomeren der HTIs **8**, **12** und **14** – **17** in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen (Abbildung 56). Zum Vergleich wird hier auch HTI **Z-12** nochmals gezeigt. Als Lösungsmittel wurde das unpolare cHex, mäßig polare CH₂Cl₂ und das stark polare DMSO ausgewählt. Wie im Kapitel 7.2 schon beschrieben, zeigt **Z-12** in den Absorptionsspektren eine geringe Solvatochromie in verschiedenen polaren Lösungsmitteln (Abbildung 56b). In cHex ist keine duale Fluoreszenz vorhanden, das unpolare Lösungsmittel kann den polaren TICT Zustand nicht stabilisieren und populieren. Im mäßig polaren CH₂Cl₂ ist eine langwellige Fluoreszenz vorhanden und im polaren DMSO ist eine duale Fluoreszenz zu beobachten. In beiden Lösungsmitteln wird der TICT Zustand populierte.^[4]

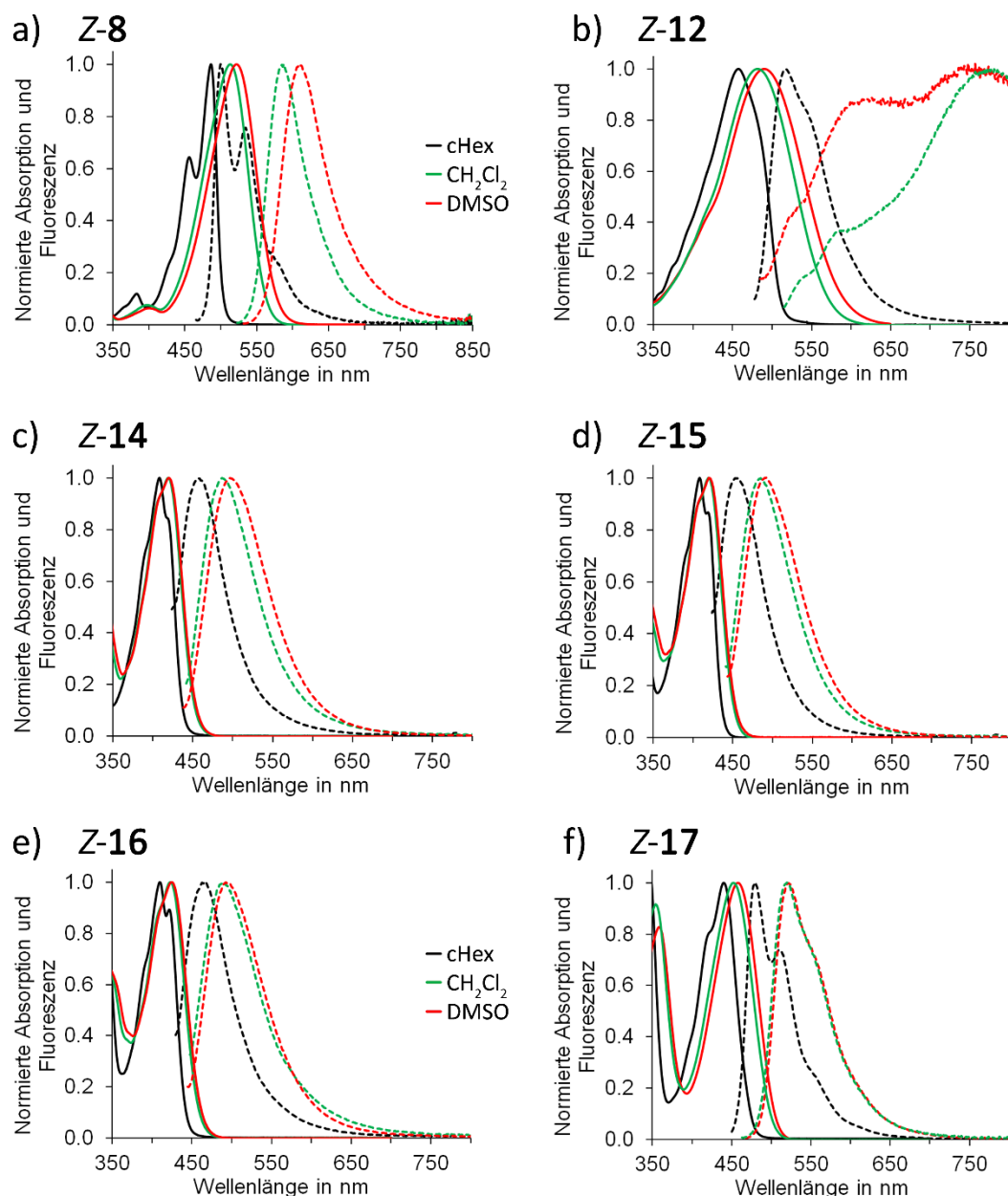


Abbildung 56: (a-f) Stationäre Absorptions- (durchgehende Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) von HTIs Z-8, Z-12, Z-14 – 17 in cHex (schwarz), CH₂Cl₂ (grün) und DMSO (rot). Nur HTI Z-12 zeigt in CH₂Cl₂ und DMSO veränderte Fluoreszenzspektren, die durch die Population und Relaxation des S_{TICT} verursacht werden. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[5]; Copyright 2017 American Chemical Society.

Die Maxima der Absorptionsspektren von Z-8 sind mit steigender Lösungsmittelpolarität gering bathochrom verschoben, der FC Bereich ist auch hier unpolarer im Vergleich zum S_{1MinZ} Zustand. Die Fluoreszenzen werden dagegen stärker durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst. Hier sind jedoch keine dualen Fluoreszenzen oder große Stokes Verschiebungen vorhanden, die Fluoreszenz entsteht aus dem S_{1MinZ} Zustand.

Eine geringe Solvatochromie ist in den Absorptionsspektren der mehrfach Methylierten HTIs **Z-14** und **Z-15** vorhanden. Die Absorptionsmaxima in CH_2Cl_2 und DMSO sind nur geringfügig verschoben. Die Stokes Verschiebung bei diesen HTIs ist gering. Die gleichen Merkmale sind auch bei HTIs **Z-16** und **Z-17** zu finden: geringe Solvatochromie der Absorptionsmaxima und keine dualen Fluoreszenzen oder große Stokes Verschiebungen.

8.3 Transiente Absorption

Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie ist für die mechanistische Aufklärung der Isomerisierung von HTIs von Bedeutung.^[139-140, 142-144] Die Ausbildung von TICT Zuständen ist in der transiente Absorption durch langlebige und rotverschobene stimulierte Emissionen sichtbar.^[237] Mittels zeitaufgelöster Pump-Probe Femtosekundenspektroskopie wurden die Absorptionen der angeregten Zustände untersucht. Im Kapitel 18.2.9.1 werden der experimentelle Aufbau und die Messungen beschrieben. Die Messungen und Auswertungen der HTIs wurden von *Benjamin März* aus der Arbeitsgruppe von *Wolfgang Zinth* durchgeführt. Die Z-Isomere der HTIs wurden dabei mit ultrakurzen Laserimpulsen (ca. 90 fs) der Wellenlängen 480 nm oder 500 nm bei 22 °C in verschiedenen Lösungsmitteln angeregt. Transiente Absorptionen wurden von HTIs **Z-8**, **Z-12**, **Z-14**, **Z-15** und **Z-17** in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen (Abbildung 57). Transiente Absorptionsdaten von HTI **Z-12** in cHex, CH_2Cl_2 , THF und DMSO sind im Kapitel 7.3 abgebildet und diskutiert.

In den transienten Absorptionsdaten ist ein möglicher TICT Zustand durch eine rotverschobene ESA und SE charakterisiert, die mit langen Zeitkonstanten zerfallen, wie bei HTI **Z-12** in CH_2Cl_2 (Abbildung 57d). Die ESA bei 500 nm verschwindet innerhalb der ersten Pikosekunde und eine neue ESA bildet sich zwischen 520 – 700 nm. Die SE bei 590 nm zerfällt ebenfalls schnell und eine weitere bildet sich bei 700 nm im langwelligen Bereich. Dieses Verhalten wird der Bildung eines neuen TICT Zustandes zugeordnet, welcher erst nach dem Zerfall des S_{MinZ} Zustandes populierte wird. Die Zerfallskonstante dieses Zustandes (τ_{TICT}) sowie alle anderen Zeitkonstanten sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die Lebensdauer τ_{TICT} hängt stark von der Polarität des Lösungsmittels ab, mit steigender Polarität sinken die Zeitkonstanten.

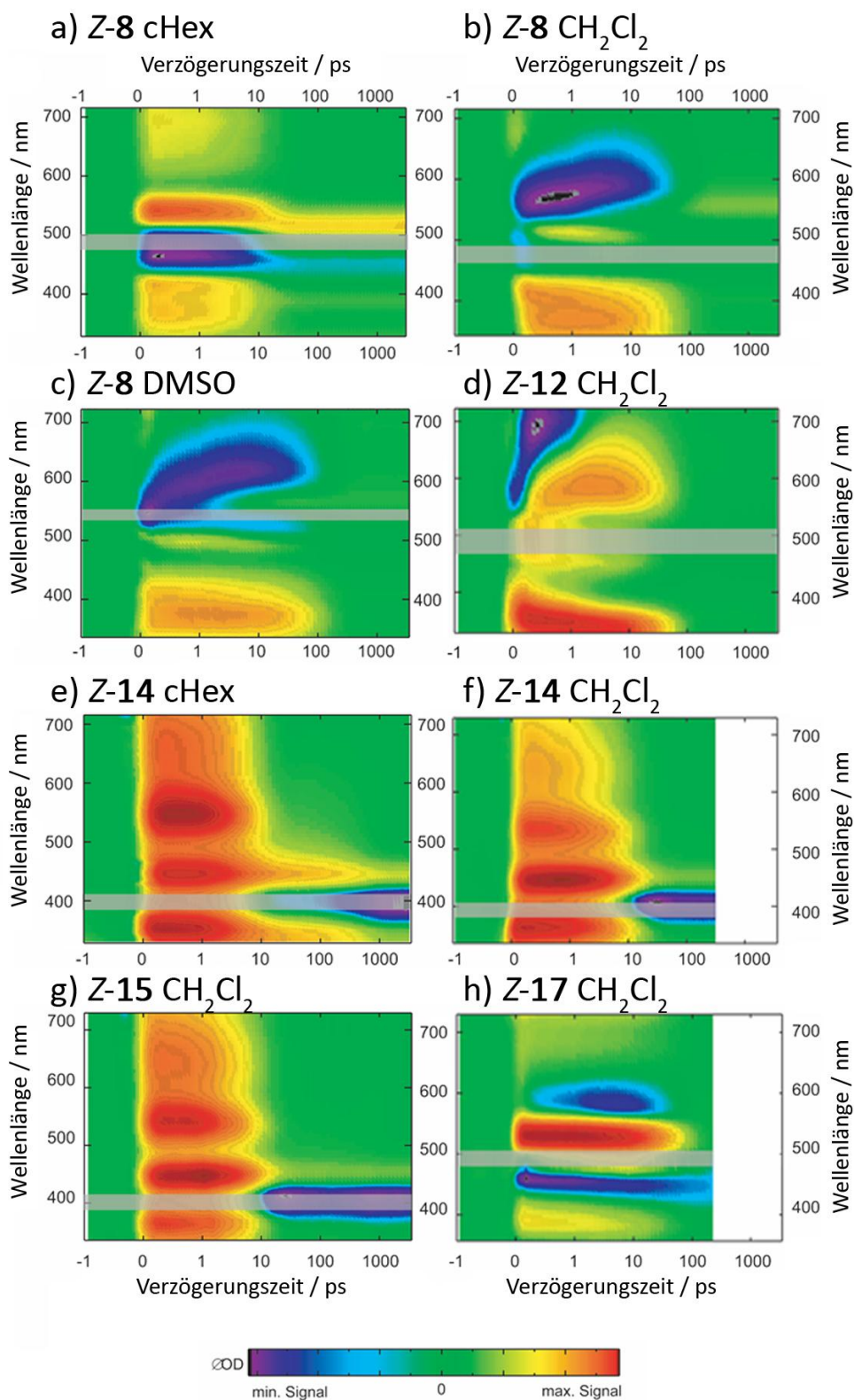


Abbildung 57: (a – h): Zweidimensionale Spektren der transienten Absorption von HTI Z-8, Z-12 Z-14, Z-15 und Z-17 in verschiedenen Lösungsmitteln. Der graue Balken zeigt aufgrund der Anregungswellenlänge fehlende Datenpunkte. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus ^[5]; Copyright 2017 American Chemical Society.

Die zeitliche Entwicklung der transienten Absorption nach Anregung von HTI **Z-8** in cHex (Abbildung 57a) zeigt eine ESA im Bereich zwischen 330 – 440 nm sowie eine stark ausgeprägte ESA von 500 – 580 nm. Eine sehr schwache ESA tritt im langwelligen Bereich zwischen 600 – 730 nm auf. Von 440 – 500 nm ist ein negatives Signal vorhanden und kann GSB und SE zugeordnet werden. Innerhalb der ersten Pikosekunden kommt es zu keiner spektralen Verschiebung, eine Stabilisierung des S_{1MinZ} durch die Lösungsmittelpolarität findet möglicherweise hier nicht statt. Der angeregte Zustand zerfällt schließlich mit einer Zeitkonstante von 12 ps. Auf einer langen Zeitskala ist die Produktbildung als positives Signal bei ca. 510 nm und negatives Signal bei ca. 470 nm vorhanden. Der HTI isomerisiert mit der Zeitkonstante τ_{ZE} von 12 ps.

Tabelle 26: Ermittelte Zeitkonstanten für die Dynamiken der angeregten Zustände von HTIs **Z-8**, **Z-12**, **Z-14**, **Z-15** und **Z-17** in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

HTI	Lösungsmittel	Polarität $E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	τ_{SE} / ps	τ_{ZE} / ps	τ_{TICT} / ps
Z-8	cHex	30,9	12	12	-
	CH ₂ Cl ₂	40,7	29	29	-
	DMSO	45,1	63	63	-
Z-12	cHex	30,9	17	17	-
	CH ₂ Cl ₂	40,7	0,4	0,4	26
	DMSO	45,1	-	-	7,0
Z-14	cHex	30,9	4,0	4,0	-
	CH ₂ Cl ₂	40,7	5,7	5,7	-
Z-15	CH ₂ Cl ₂	40,7	4,3	4,3	-
Z-17	CH ₂ Cl ₂	40,7	28	28	-

Die zeitaufgelösten Absorptionsänderungen nach Anregung von HTI **Z-8** in CH₂Cl₂ ist als zweidimensionale Darstellung in Abbildung 57b dargestellt. Eine ESA tritt von 340 – 450 nm auf sowie eine schwache bei ca. 500 nm. Eine stark ausgeprägte SE ist von 520 – 650 nm sichtbar. Eine spektrale Verschiebung innerhalb der ersten Pikosekunden wird durch die Relaxation vom FC Bereich in den S_{1MinZ} erklärt. Der angeregte Zustand zerfällt innerhalb von 29 ps, und *E*-Isomer wird gebildet. Im polaren DMSO sind ähnliche Charakteristika von HTI **Z-8** wie in CH₂Cl₂ sichtbar (Abbildung 57c). Eine zunehmende Stabilisierung des S_{1MinZ} ist durch das polare Lösungsmittel erkennbar. Die Isomerisierung verlangsamt sich, die stark ausgeprägte SE ab ca. 520 nm zerfällt auf einer Zeitskala von 63 ps. Weitere Zeitkonstanten sind nicht zu finden.

Die zweidimensionale Darstellung der transienten Absorption von HTI **Z-14** in cHex zeigt von Beginn an eine ESA, die sich über den gesamten Bereich erstreckt. Diese überlagert den GSB bei ca. 400 nm und die SE bei ca. 490 nm. Der angeregte Zustand zerfällt mit einer Zeitkonstante von 4 ps. Eine starke Produktbildung ist auf einer langen Zeitskala durch das negative Signal bei ca. 400 nm erkennbar.

Auch nach Anregung von HTI **Z-14** in CH₂Cl₂ ist eine stark ausgeprägte ESA im gesamten spektralen Bereich vorhanden. Innerhalb den ersten Pikosekunden ist kaum eine spektrale Änderung sichtbar, der S_{1MinZ} ist gegenüber dem FC Bereich kaum stabilisiert. Diese geringe Stabilisierung ist auch in der Stokes Verschiebung wieder zu finden. Somit ist die Lage des FC Bereichs und des S_{1MinZ} Zustandes energetisch nicht sehr unterschiedlich. Auch hier werden GSB bei ca. 400 nm und SE bei ca. 490 nm von der ESA überlagert. Für die *Z/E*-Isomerisierung wird eine Zeitkonstante von 28 ps gefunden, ein starkes Produktsignal ist bei ca. 400 nm sichtbar. Auch HTI **Z-15** in CH₂Cl₂ zeigt das gleiche Verhalten wie **Z-14**. Der angeregte Zustand zerfällt hier innerhalb von 4,3 ps.

In der zweidimensionalen Darstellung der transienten Absorption von HTI **Z-17** in CH₂Cl₂ ist eine schwache ESA von 350 – 400 nm sichtbar sowie eine sehr stark ausgeprägte bei ca. 520 nm. Ein negatives Signal bei 460 nm kann dem GSB zugeordnet werden. Innerhalb der ersten Pikosekunden tritt bei ca. 590 nm eine SE auf. Das Produkt wird innerhalb von 28 ps gebildet.

In den transienten Absorptionsspektren und den daraus ermittelten Zeitkonstanten wurden keine langen Lebenszeiten für die angeregten Zustände von HTIs **Z-8**, **Z-14**, **Z-15** und **Z-17** in polaren Lösungsmitteln gefunden.

8.4 Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten der *Z/E*-Isomerisierung und die der Fluoreszenz wurden von allen HTIs in cHex, CH₂Cl₂ und DMSO gemessen. Für einen HTI, der einen TICT Zustand ausbildet, ist ein starker Abfall der Isomerisierungsquantenausbeute in polaren Lösungsmitteln charakteristisch. Im Kapitel 18.2.7.2 und 18.2.8 werden die Durchführungen der Messungen beschrieben.

8.4.1 Isomerisierungsquantenausbeuten

In Tabelle 27 sind die Quantenausbeuten der Photoisomerisierung ($\phi_{Z/E}$) von allen hier vermessenen HTIs aufgelistet. Wie schon bekannt, bildet **Z-12** in polaren Lösungsmitteln einen TICT Zustand aus. Die $\phi_{Z/E}$ Werte fallen von einer sehr effizienten *Z/E*-Isomerisierung in cHex (**Z-12**: 44%) auf einen äußerst geringen Wert in DMSO (**Z-12**: 0,2%) ab.

Die *Z/E*-Isomerisierung von HTI **Z-8** wird mit steigender Lösungsmittelpolarität ebenfalls ineffizienter. In cHex ist die Doppelbindungsisomerisierung sehr effizient, hier liegt die $\phi_{Z/E}$ bei 50%. Im polaren

DMSO sinkt die Wahrscheinlichkeit auf 7% ab. Die Isomerisierungsquantenausbeuten der methylierten HTIs **Z-14** und **Z-15** weisen nur in CH₂Cl₂ geringere Werte als in cHex oder DMSO auf. Ein starker Abfall der ϕ_{ZE} Werte sind in CH₂Cl₂ oder DMSO nicht vorhanden, genausowenig wie auch bei **Z-16**. HTI **Z-17** hat in allen Lösungsmitteln Quantenausbeuten der *Z/E*-Isomerisierung von ca. 10%.

Tabelle 27: Quantenausbeuten der Photoisomerisierung (ϕ_{ZE}) und der Fluoreszenz (ϕ_f) von **Z-8**, **Z-12**, **Z-14** – **17** in verschiedenen Lösungsmitteln.

HTI	Lösungsmittel	Polarität $E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	ϕ_{ZE} / %	ϕ_f / %
Z-8	cHex	30,9	50 ± 10	1·10 ⁻¹ ± 1·10 ⁻²
	CH ₂ Cl ₂	40,7	16 ± 3	5·10 ⁻¹ ± 7·10 ⁻²
	DMSO	45,1	7 ± 1	1 ± 2·10 ⁻¹
Z-12	cHex	30,9	44 ± 9	2·10 ⁻¹ ± 3·10 ⁻²
	CH ₂ Cl ₂	40,7	0,3 ± 0,1	2·10 ⁻² ± 3·10 ⁻³
	DMSO	45,1	0,2 ± 0,1	9·10 ⁻³ ± 1·10 ⁻³
Z-14	cHex	30,9	43 ± 9	7·10 ⁻³ ± 1·10 ⁻³
	CH ₂ Cl ₂	40,7	30 ± 6	1·10 ⁻² ± 2·10 ⁻³
	DMSO	45,1	38 ± 8	4·10 ⁻² ± 5·10 ⁻³
Z-15	cHex	30,9	39 ± 8	6·10 ⁻³ ± 1·10 ⁻³
	CH ₂ Cl ₂	40,7	21 ± 4	1·10 ⁻² ± 2·10 ⁻³
	DMSO	45,1	38 ± 8	3·10 ⁻² ± 5·10 ⁻³
Z-16	cHex	30,9	43 ± 9	6·10 ⁻³ ± 1·10 ⁻³
	CH ₂ Cl ₂	40,7	42 ± 8	8·10 ⁻³ ± 1·10 ⁻³
	DMSO	45,1	35 ± 7	2·10 ⁻² ± 2·10 ⁻³
Z-17	cHex	30,9	10 ± 2	4·10 ⁻¹ ± 6·10 ⁻²
	CH ₂ Cl ₂	40,7	9 ± 2	2·10 ⁻¹ ± 3·10 ⁻²
	DMSO	45,1	10 ± 2	4·10 ⁻¹ ± 6·10 ⁻²

8.4.2 Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Wie bereits publiziert, besitzen HTIs im Allgemeinen geringe Fluoreszenzen.^[150] Alle gemessenen HTIs haben eine ϕ_f von kleiner als 1%. Eine starke Änderung der Fluoreszenzquantenausbeuten von HTIs mit steigender Lösungsmittelpolarität ist nicht vorhanden. ϕ_f Werte von HTI **Z-8** steigen bei polareren Lösungsmitteln auf 1% in DMSO.

8.5 Photostationärer Zustand

Die erreichten Isomerenausbeuten in den PSS bei verschiedenen Anregungswellenlängen sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Die maximal erreichbaren Ausbeuten der *E*-Isomere von HTI **8** sinken mit steigender Lösungsmittelpolarität signifikant ab. Die Extinktionskoeffizienten beider Isomere zeigen eine gute Photochromie, hier sind die sinkende Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_{ZE} bei steigender Lösungsmittelpolarität die Ursache. Die *E/Z*-Isomerisierung ist sehr effizient, es werden hier *Z*-Isomeren ausbeuten von >95% erhalten. In CH₂Cl₂ und DMSO wird der TICT Zustand in HTI **Z-12** populiert und die *Z/E*-Isomerisierung in polaren Lösungsmitteln ist ineffizient, die *E*-Isomeren ausbeuten sinken hier sehr stark. Die *E/Z*-Isomerisierung erreicht jedoch in allen Lösungsmitteln nach Bestrahlung >91% *Z*-Isomer. Die methylierten HTIs **Z-14** und **Z-15** erreichen generell viel höhere *E*-Isomeren ausbeuten, im polaren Lösungsmittel DMSO sinken die Werte nur auf ca. 80%. Die Anzahl an substituierten Methylgruppen wirkt sich nicht signifikant auf die erreichbaren Isomeren ausbeuten aus. Die *E/Z*-Isomerisierungen bei beiden HTIs sind effizienter, die Ausnahme ist **Z-14** in cHex (79% *Z*-Isomer). Mäßig starke Donoren wie Methoxygruppen (HTIs **Z-16** und **Z-17**) führen nicht zu einer Erhöhung der Isomeren ausbeuten im PSS. Die Werte der *Z/E*-Isomerisierung sind mit <90% im normalen Bereich von einfach substituierten HTIs. HTI **Z-17** besitzt nur in cHex eine geringe Photochromie. Eine ineffiziente *Z/E*-Isomerisierung ist die Konsequenz daraus. Die *E/Z*-Isomerisierung von HTI **Z-17** erreicht auch aufgrund der Photochromie nur Werte von <74%.

Tabelle 28: PSS Werte von HTIs **Z-8**, **Z-12**, **Z-14** – **17** in cHex, CH₂Cl₂ und DMSO einer 10 mM Lösung. Isomerenverhältnisse, die mit einem * markiert wurden, wurden aus einer 2 mM Lösung erhalten. Die Verhältnisse wurden durch ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt. Wellenlängen der Bestrahlung und Belichtungsdauer sind in Klammern angegeben.

HTI	Lösungsmittel	% <i>E</i> -Isomer	% <i>Z</i> -Isomer
8	cHex- <i>d</i> ₁₂	85 (15 min, 450 nm)*	100 (30 min, 530 nm)*
	CD ₂ Cl ₂	44 (30 min, 505 nm)	95 (25 min, 590 nm)
	DMSO- <i>d</i> ₆	29 (80 min, 515 nm)	100 (30 min, 625 nm)
12	cHex- <i>d</i> ₁₂	88 (60 min, 435 nm)	100 (100 min, 590 nm)
	CD ₂ Cl ₂	22 (60 min, 435nm)	91 (45 min, 590 nm)
	DMSO- <i>d</i> ₆	17 (60 min, 435nm)	94 (330 min, 590 nm)
14	cHex- <i>d</i> ₁₂	90 (60 min, 405 nm)	79 (220 min, 505 nm)
	CD ₂ Cl ₂	85 (30 min, 405 nm)	94 (60 min, 505 nm)
	DMSO- <i>d</i> ₆	80 (90 min, 405 nm)	97 (90 min, 505 nm)
15	cHex- <i>d</i> ₁₂	93 (45 min, 405 nm)	100 (30 min, 470 nm)
	CD ₂ Cl ₂	85 (45 min, 420 nm)	90 (120 min, 505 nm)
	DMSO- <i>d</i> ₆	79 (120 min, 420 nm)	93 (120 min, 505 nm)
16	cHex- <i>d</i> ₁₂	87 (45 min, 405 nm)	95 (60 min, 470 nm)
	CD ₂ Cl ₂	76 (45 min, 420 nm)	97 (60 min, 505 nm)
	DMSO- <i>d</i> ₆	73 (60 min, 420 nm)	97 (60 min, 505 nm)
17	cHex- <i>d</i> ₁₂	77 (30 min, 435 nm)*	74 (30 min, 505 nm)*
	CD ₂ Cl ₂	78 (45 min, 450 nm)	64 (60 min, 530 nm)
	DMSO- <i>d</i> ₆	73 (120 min, 450 nm)	56 (60 min, 515 nm)

8.6 Thermische Stabilität der metastabilen *E*-Isomere

Die experimentellen Untersuchungen und Berechnungen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{E/Z}^*$ für die thermische *E/Z*-Isomerisierung und der zugehörigen Halbwertszeiten der metastabilen *E*-Isomere ist im Kapitel 18.2.6 beschrieben. In Tabelle 29 sind die Werte aller HTIs angegeben. Stärkere Donoren am Stilbenfragment senken die thermische Stabilitäten (HTIs **8** und **12**). Die sinkende Stabilität kann auch hier durch die Abnahme des Doppelbindungscharakters (siehe Kapitel 5.4 und 6.3.3) erklärt werden. Jedoch kann eine höhere thermische Stabilität durch eine Verdrehung um die C–C-Einfachbindung erzielt werden. Im Vergleich von HTI **8** und **12**, ist z.B. HTI **12** um 1 kcal mol⁻¹ stabiler.

Die thermische Stabilität steigt bei der Verwendung von Methylgruppen am Stilbenfragment, besonders wenn diese sich an den *ortho*-Positionen befinden (HTIs **14**, **15**). Durch ein oder mehrere Methoxygruppen (HTIs **16**, **17**) sinken die thermische Stabilitäten im Vergleich zu **14** und **15**; sie sind aber mit mehr als 31 kcal mol⁻¹ immer noch sehr hoch.

Tabelle 29: Freie Aktivierungsenthalpien der thermischen *E/Z*-Isomerisierung $\Delta G_{E/Z}^*$ von HTIs **8**, **12**, **14** – **17** in Toluol-*d*₈. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ wurde für 25 °C berechnet. Werte mit * markiert, wurden durch Absorptionsspektroskopie bestimmt.

HTI	$\Delta G_{E/Z}^*$ / kcal mol ⁻¹	$t_{1/2}$ (25 °C)
8	21,4*	9 Min.
12	22,3*	52 Min..
14	33,0	5635 J.
15	33,9	24100 J.
16	32,3	1700 J.
17	31,2	264 J.

8.7 Diskussion

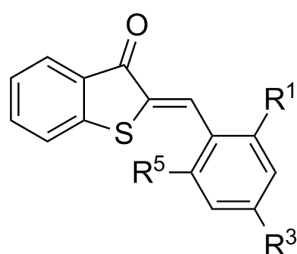
Der Nachweis über die Bildung eines TICT Zustandes erfordert verschiedene Messungen. Zeitaufgelöste Absorptions- und/oder Fluoreszenzspektroskopie, Quantenausbeuten der Photoisomerisierung und Fluoreszenz sowie stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie in verschieden polaren Lösungsmitteln helfen den TICT Zustand zweifelsfrei zu identifizieren.

Die TICT Bildung ist ein weiterer Reaktionsweg des angeregten HTI, der durch die Drehung um die Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment strahlungslos zurück in den Grundzustand relaxieren kann. Die Isomerisierung ist der konkurrierende Reaktionspfad, der durch die Drehung um die zentrale Doppelbindung den Weg in den Grundzustand findet. Der TICT Zustand ist ein sehr polarer Zustand, verursacht durch die Ladungstrennung im Molekül. Eine positive Ladung wird am Stilbenfragment generiert, eine negative am Thioindigofragment (Abbildung 52). Der polare Zustand wird somit durch polare Lösungsmittel stabilisiert und populierte. Bei stark polaren Lösungsmitteln wird dieser Zustand soweit stabilisiert und energetisch abgesenkt, dass die Relaxation in den Grundzustand S_0 mit kürzeren Lebensdauern abläuft. Aufgrund der Population vom S_{TICT} Zustand entstehen duale oder langwellige Fluoreszenzspektren mit geringen Fluoreszenzquantenausbeuten. In unpolaren Lösungsmitteln ist die Isomerisierung favorisiert, was zu einer sehr hohen Isomerisierungsquantenausbeute führt. Diese Charakteristiken wurden bereits in HTIs **Z-11** und **Z-12** gefunden. Beide HTIs sind im Grundzustand um die C–C-Einfachbindung verdreht. Der in Lösung planare HTI **Z-8** besitzt einen starken Donor (Julolidin). Die Isomerisierungsquantenausbeuten sinken

mit steigender Polarität (cHex: 50%, DMSO 7%), aber es sind weder großen Stokes Verschiebungen noch langlebige Zustände und langwellige Fluoreszenzen in den transienten Absorptionsspektren vorhanden. Hier wird kein TICT Zustand populierte. Ohne eine Verdrehung der Einfachbindung wird keine TICT Bildung beobachtet.

Durch die höhere Polarität des Moleküls **Z-12** wird ein TICT Zustand in mäßig polaren Lösungsmitteln gefunden. Daher wurde auch untersucht, ob eine mehrfache Substitution von mäßig starken Donoren zu einer TICT Bildung führen kann. Methylgruppen in *ortho*-Positionen führen zu einer starken Verdrehung um die Einfachbindung (**Z-14**, **Z-15**). Die Isomerisierungsquantenausbeuten sind im polaren Lösungsmittel DMSO mit 38% zu hoch für eine TICT Bildung. Auch in den transienten Absorptionsdaten ist kein Hinweis auf die typischen Charakteristiken der TICT Zustände zu finden.

HTI **Z-16** ist dem HTI **Z-11** (R^1 : Me, R^3 : NMe₂, R^5 : Me) ähnlich, Methylgruppen in den *ortho*-Positionen verursachen eine Verdrehung und eine Methoxygruppe in *para*-Position erhöht die Elektronendichte am Stilbenfragment. Jedoch ist auch hier bei den Untersuchungen kein Hinweis auf einen Lösungsmittelabhängigen TICT Zustand vorhanden. Bei HTI **Z-17** wird mit der Verwendung von drei Methoxygruppen ein stärkeres Donor-Akzeptor-System generiert. Auch hier ist in den transienten Absorptionsdaten, stationären Fluoreszenzspektren sowie Isomerisierungsquantenausbeuten kein Hinweis auf die Population eines TICT Zustandes vorhanden.



HTI	R^1	R^3	R^5
19	OMe	H	OMe
20	SMe	H	SMe
21	NMe ₂	H	NMe ₂
22	OMe	Me	Me
26	Me	H	Me

Abbildung 58: Weitere HTIs, die einen TICT Zustand ausbilden könnten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere HTIs synthetisiert, die einen TICT Zustand ausbilden könnten (Abbildung 58). Sehr lange Lebenszeiten des angeregten Zustandes wurden für **Z-19** in diversen

Lösungsmitteln gefunden, jedoch wurden in den transienten Absorptionsspektren keine langwellige ESA oder SE gefunden. Im nächsten Kapitel 10 werden diese Ergebnisse diskutiert. Für HTI Z-**20** ergab die zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie eine Lebenszeit von 330 ps in CH₂Cl₂. Fluoreszenzspektren wurden nicht aufgenommen. Allerdings ist Z-**20** sehr instabil und zersetzt sich unter Bestrahlung. Aufgrund von zu wenig Material wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

HTI Z-**21** ergab eine Isomerisierungsquantenausbeute ϕ_{ZE} von 4,6% in CH₂Cl₂ (Messung *Oliver Brix*).^[248] Durch zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie wurden Zeitkonstanten von 0,8 ps, 3,1 ps und 112 ps gefunden (Messung *Benjamin März*). Die transienten Absorptionen ähneln denen von HTI Z-**13**. Eine Produktbildung ist kaum sichtbar. Stationäre Fluoreszenzspektren zeigen in DMSO eine duale Fluoreszenz. Jedoch war dieser HTI mit Thioindigo verunreinigt und kann nur durch RP-HPLC aufgereinigt werden. Daher ist die Interpretation dieser Ergebnisse schwierig, da Thioindigo auch für die dualen Fluoreszenzen verantwortlich sein könnte. Fluoreszenzspektren von HTI Z-**22** in DMSO sind weder zu langen Wellenlängen verschoben noch sind duale Fluoreszenzen vorhanden. Daher ist eine Population des TICT Zustandes unwahrscheinlich. Auch Z-**26** zeigen keine Hinweise auf eine mögliche TICT Bildung, die Zerfallsraten des angeregten Zustandes in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln sind jedoch länger als z.B. bei Z-**14**. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 10 diskutiert.

8.8 Zusammenfassung

Nur in HTIs Z-**11**, Z-**12** und Z-**13** werden in polaren Lösungsmitteln TICT Zustände populierte. In den hier untersuchten HTIs Z-**8**, Z-**14** – **17** ist kein Hinweis auf eine TICT Bildung vorhanden.

Die Ausbildung eines TICT Zustandes bei HTIs bedarf offensichtlich sehr spezieller geometrischer und elektronischer Voraussetzungen. Die Merkmale eines TICT Zustandes bei HTIs sind:

- duale oder langwellige Fluoreszenzen mit großen Stokes Verschiebungen in polaren Lösungsmitteln
- zusätzliche, stark rotverschobene ESA und SE mit zum Teil sehr langen Lebensdauern in polaren Lösungsmitteln
- verkürzte Lebensdauern des TICT Zustandes bei steigender Lösungsmittelpolarität
- Quantenausbeute der Photoisomerisierung sinkt stark ab mit steigender Polarität des Lösungsmittels
- Fluoreszenzquantenausbeute bleibt gering (<1%)

Nur die Kombination aus einem starken Donor ($\geq \text{NMe}_2$) als Substituent und einer Verdrehung um die C–C-Einfachbindung ermöglichen in polaren Lösungsmitteln eine Ausbildung des TICT Zustandes in Donor-substituierten HTI.

9 TICT Bildung des *E*-Isomers

Bis dato wurden nur wenige Messungen zur Bildung eines TICT Zustandes des *E*-Isomers gemacht.

Einige $\phi_{E/Z}$ Werte wurden in Zusammenarbeit mit *Marcus Götz* aus der Arbeitsgruppe von *Eberhard Riedle* gemessen und berechnet. Die Messung wurde an dem Messaufbau der Arbeitsgruppe *Riedle* durchgeführt.^[249] Der Aufbau und die Durchführung ist im Kapitel 18.2.7.1 beschrieben. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Die Berechnungen wurden mit den Programmen *Mathcad* und *LabView* durchgeführt. Trotz z.T. hoher Abweichungen zwischen den beiden Programmen, ist ein Trend zu beobachten: mit steigender Polarität steigt die Effizienz der *E/Z*-Isomerisierung. Für HTI *E-11* ist ein umgekehrter Trend wie für *Z-11* zu sehen. Bei einer Population eines TICT Zustandes, würden diese Werte sinken. Die $\phi_{E/Z}$ Werte für HTI *E-7* sind sehr hoch im Vergleich zu anderen Quantenausbeuten (Kapitel 5.5.2).^[3]

Tabelle 30: *E/Z*-Photoisomerisierungsquantenausbeuten ($\phi_{E/Z}$) von HTIs *E-7* und *E-11*. Die Werte wurden an dem speziellen Quantenaufbau der Arbeitsgruppe *Riedle* gemessen und von *Marcus Götz* berechnet. Werte, die mit einem * markiert wurden, sind ein Mittelwert aus zwei Messungen.

HTI	Lösungs- mittel	Polarität $E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	$\phi_{E/Z}$ / % <i>Mathcad</i>	$\phi_{E/Z}$ / % <i>LabView</i>
<i>E-7</i>	THF	37,4	25	28
	CH ₂ Cl ₂	40,7	17	20
	DMSO	45,1	32	35
<i>E-11</i>	cHex	30,9	5	11
	THF	37,4	11	16
	DMSO	45,1	25*	24*

Messungen der Isomerisierungsquantenausbeuten von HTI *E-11* in verschiedenen Lösungsmitteln durch den Messaufbau der Arbeitsgruppe *Zinth* stehen noch aus. Dafür müssten die Isomere durch RP-HPLC getrennt werden, um anschließend das *E*-Isomer allein zu vermessen.

Bei Betrachtung der erzielten *E*-Isomerenausbeute im PSS von HTI *Z-13* fällt auf, dass mit steigender Polarität die Werte sinken (Tabelle 20). Hier wären auch Messungen der $\phi_{E/Z}$ sehr interessant.

10 Planarisierung im angeregten Zustand

Bei der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von HTI **19** wurde in einigen Lösungsmitteln eine intensive Fluoreszenz festgestellt. HTI **Z-19** besitzt Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f von bis zu 4,5% (Tabelle 33). Die meisten HTIs besitzen eine ϕ_f von kleiner als 1%, da die Isomerisierung aus dem S_{1MinZ} und die innere Konversion effizienter sind.^[150] Daher wurden von **Z-19** Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen und die Fluoreszenzquantenausbeuten berechnet. Des Weiteren wurde transiente Absorptionsspektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln von *Benjamin März* gemessen. Weitere HTIs mit Methoxysubstituenten an verschiedenen Position am Stilbenfragment werden zum weiteren Vergleich der Eigenschaften herangezogen. In Abbildung 59 sind die Strukturformeln der betreffenden HTIs abgebildet.

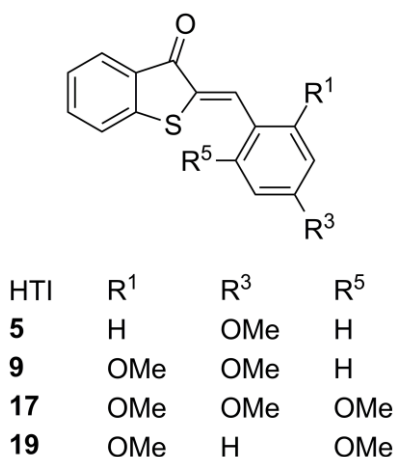


Abbildung 59: Strukturen der HTIs mit Methoxysubstituenten an verschiedenen Positionen. HTI **Z-5**, **Z-9** und **Z-17** wurden als Vergleich zum HTI **Z-19** verwendet.

10.1 Kristallstruktur

In der Kristallstruktur von **Z-19** (Abbildung 60) beträgt der Winkel zwischen Thioindigo- und Stilbenfragment 41°. Der Abstand zwischen dem Schwefelatom und dem Sauerstoffatom ist mit 2,782 Å geringer als die Summe der van der Waals Radien (3,32 Å). Im Vergleich ist der Winkel von HTI **Z-17** mit 15° geringer und der Abstand zwischen Schwefel Atom und Sauerstoff Atom beträgt nur noch 2,68 Å. Der geringe S–O-Abstand, sowie der kleine Winkel in beiden Kristallstrukturen deuten auf eine positive Interaktion^[244-246] dieser Atome hin. Andererseits könnte die Ursache auch in Kristallpackungseffekten liegen. In Lösung wurde daher die chemische Verschiebung zwischen *Z*- und *E*-Isomeren bestimmt, um somit Rückschlüsse auf die Verdrehung im Molekül ziehen zu können. Für HTI **Z-9** wurde keine Kristallstruktur erhalten.

Tabelle 31: Vergleich der Bindungslängen der C–C-Doppelbindungen zwischen C(8) und C(9) und der Einfachbindungen zwischen C(9) und C(10) von HTIs **Z-5**, **Z-17** und **Z-19** in Å sowie der Verdrehungswinkel zwischen Stilben- und Thioindigofragment.

HTI	Doppelbindungslänge C(8) – C(9) in Å	Einfachbindung C(9) – C(10) in Å	Winkel
Z-5	1,349	1,48	3
Z-17	1,354	1,442	15
Z-19	1,342	1,457	41

Die Bindungslängen der C–C-Doppelbindungslänge und Einfachbindung sind in Tabelle 31 angegeben. Eine Doppelbindung im Molekül Ethen beträgt 1,342 Å.^[247] Die C–C-Doppelbindungslängen in den Kristallstrukturen der HTIs sind zwischen 1,332 – 1,355 Å lang. Die Einfachbindung zwischen C(9) und C(10) der HTIs sind zwischen 1,442 – 1,483 Å lang.

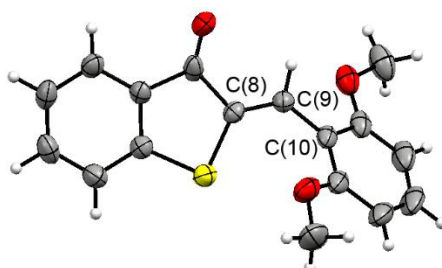


Abbildung 60: Die Kristallstruktur von **Z-19** zeigt einen geringen Verdrehungswinkel (41°) um die C–C-Einfachbindung zwischen dem Thioindigo- und Stilbenfragment. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb.

10.2 Grundzustands-Geometrie von **Z-17** und **Z-19** in Lösung

Durch die Bestimmung der chemischen Verschiebungsänderung des Proton **a** Signals von *Z*- und *E*-Isomeren ($\Delta\delta$) kann die Verdrehung um die C–C-Einfachbindung (C(8) – C(9)) von **Z-19** in Lösung abgeschätzt werden. Eine genaue Erklärung ist im Kapitel 7.1 gegeben. Alle $\Delta\delta$ Werte sind in Tabelle 32 angegeben. Zum Vergleich wurden der $\Delta\delta$ Wert von HTI **Z-17** hinzugefügt, welches aufgrund einer dreifachen Substitution von Methoxygruppen in *ortho*- und *para*-Positionen am Stilbenteil dem HTI **Z-19** strukturell ähnelt. Negative Werte von $\Delta\delta$ deuten auf eine Verdrehung des Stilbenfragments in Lösung hin. Bei Werten kleiner als ca. -0,05 ppm sind die HTIs um ca. 60° verdreht, Werte zwischen 0,05 – -0,05 ppm deuten auf eine Verdrehung um ca. 30°. Stark positive Werte im Bereich von

>0,05 ppm sprechen für eine planare Struktur. In den meisten Lösungsmitteln ist bei HTIs **Z-17** und **Z-19** eine Verdrehung um ca. 30° vorhanden. In unpolarem Toluol und Benzol liegt jedoch eindeutig eine planare Struktur vor. Im noch unpolarenen Lösungsmittel cHex liegen beide HTIs **Z-17** und **Z-19** wiederum verdreht vor. Ein Einfluss der Polarität auf die Planarisierung kann daher ausgeschlossen werden. Zusätzliche spezifische Wechselwirkungen zwischen den HTIs und Lösungsmittel können eventuell die Werte beeinflussen und somit zu einem positiven Wert führen. Im Vergleich dazu besitzt HTI **Z-15** (R¹, R², R³, R⁴, R⁵: Me) einen stark negativen Wert (-0,122) in Toluol und ist somit stark verdreht. Die starke Verdrehung wird hier durch die große Sterik verursacht, da Methyl-Substituenten größer sind als Methoxy-Substituenten. Jedoch führt Toluol und Benzol nicht generell zu positiveren Werten von $\Delta\delta$ bei HTIs. Die Trends der chemischen Verschiebung sind für HTI **Z-17** und **Z-19** identisch. In allen Lösungsmitteln außer Toluol und Benzol sind HTIs **Z-17** und **Z-19** um ca. 30° verdreht. HTIs **Z-5** und **Z-9** liegen dagegen in allen Lösungsmitteln planar vor (Kapitel 6).^[3]

Tabelle 32: Änderung der chemischen Verschiebung des Signals von Proton **a** ($\Delta\delta = \delta_Z - \delta_E$ in ppm) von HTIs **Z-17** und **Z-19** in verschiedenen Lösungsmitteln. ¹H-NMR Spektren wurden an 200 MHz (^a), 400 MHz (^b) und 800 MHz (^c) Geräten bei 27 °C aufgenommen. Ein positiver Wert >0,05 ppm zeigt einen planaren HTI, ein Wert kleiner als ca. -0,05 ppm deutet eine Verdrehung im HTI um 60°. Werte zwischen 0,05 – -0,05 ppm deuten auf eine Verdrehung um ca. 30° hin.

Lösungsmittel	$E_T(30) / \text{kcal mol}^{-1}$	Z-17 $\Delta\delta(\text{ppm})$	Z-19 $\Delta\delta(\text{ppm})$
cHex	30,9	-0,019 ^b	-0,024 ^a
Toluol	33,9	0,145 ^b	0,102 ^b
Benzol	34,3	0,173 ^a	0,113 ^a
THF	37,4	-0,020 ^b	-0,025 ^a
CDCl ₃	39,1	-0,008 ^a	-0,019 ^a
CD ₂ Cl ₂	40,7	0,002 ^b	-0,012 ^a
DMSO	45,1	≤0 ^b	0,005 ^a
MeCN	45,6	-0,011 ^b	-0,024 ^a

10.3 Stationäre Absorption und Fluoreszenz

Stationäre Absorptionsspektren wurden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und Viskosität aufgenommen. In Abbildung 61a sind die Absorptionsspektren in unpolaren Lösungsmitteln abgebildet. Die Absorptionsmaxima verschieben sich bei unterschiedlicher Viskosität nur gering. Die Schwingungsfineinstruktur ist in allen unpolaren Lösungsmitteln erkennbar. In polaren Lösungsmitteln sind die Absorptionsmaxima bathochrom verschoben und es fehlt die Schwingungsfineinstruktur

(Abbildung 61b), nur in THF ist die Feinstruktur leicht erkennbar. Die maximale bathochrome Verschiebung zwischen Pentan und Ethylenglykol beträgt 17 nm.

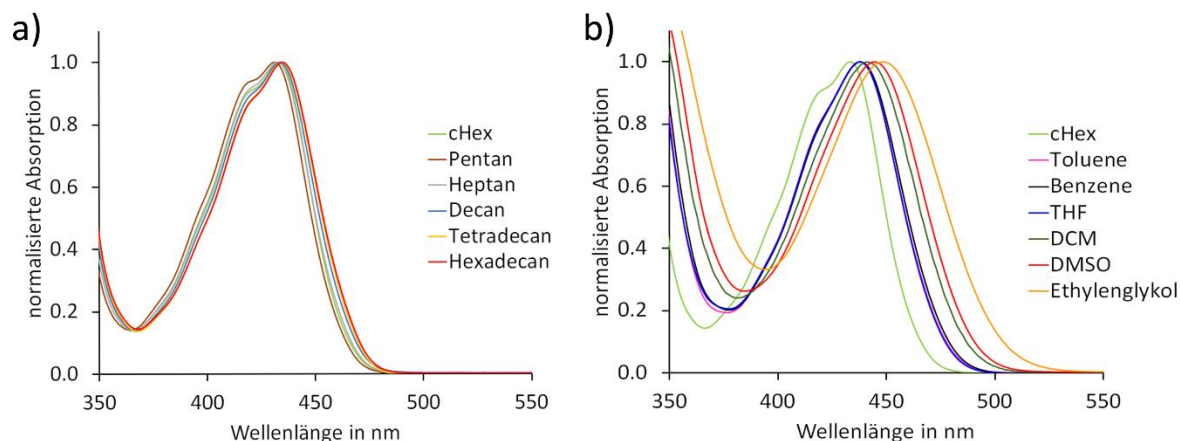


Abbildung 61: (a) Normierte Absorptionsspektren von HTI Z-19 in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln und (b) polaren Lösungsmitteln.

Die Fluoreszenzmaxima von Z-19 in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abbildung 62a und b gezeigt. In unpolaren Lösungsmitteln (Abbildung 62a) sind die Maxima nur geringfügig verschoben. Unabhängig von der Viskosität sind die Formen der Fluoreszenzspektren immer gleich. In polaren Lösungsmitteln ist die Fluoreszenz bathochrom (Abbildung 62b) verschoben. Duale oder langwellige Fluoreszenzen treten nicht auf. Die Spektren werden mit steigender Lösungsmittelpolarität breiter.

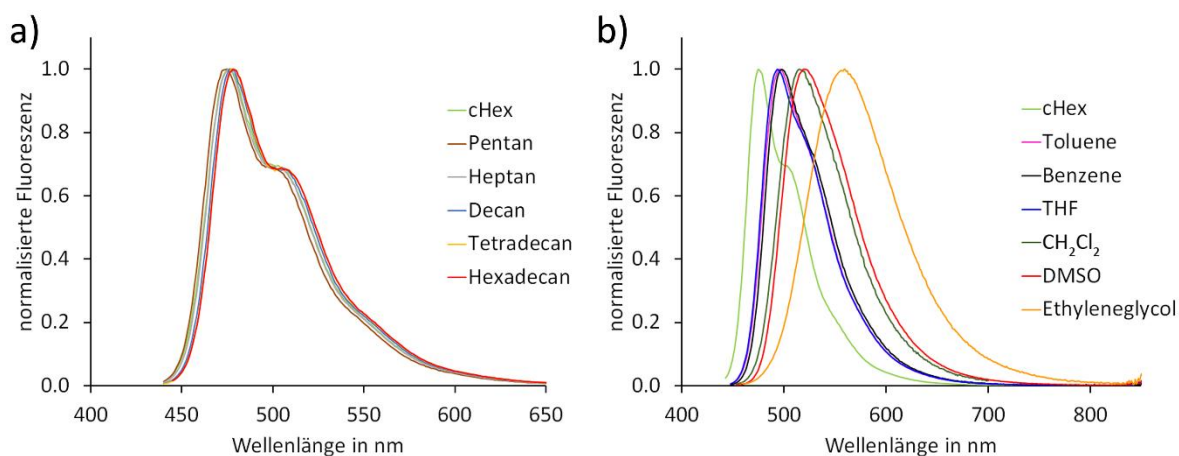


Abbildung 62: (a) Normierte Fluoreszenzspektren von HTI Z-19 in unpolaren Lösungsmitteln und (b) normierte Fluoreszenzspektren von HTI Z-19 in polaren Lösungsmitteln.

10.4 Fluoreszenzquantenausbeute

Aufgrund der augenscheinlich hohen Fluoreszenzintensität wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten (ϕ_{fl}) für HTI **Z-19** in verschiedene Lösungsmittel bestimmt. Die Durchführung der Messung wird im Kapitel 18.2.8 beschrieben. Zum Vergleich wurden ϕ_{fl} für **Z-17** in einigen Lösungsmitteln gemessen. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der HTIs sind im Allgemeinen sehr gering, meist kleiner als 1%.^[150] Die höchsten ϕ_{fl} von **Z-19** wurden in Hexadecan als Lösungsmittel gemessen. In diesem unpolaren und hoch viskosen Lösungsmittel beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute 4,5%. In unpolaren, niedrig viskosen Lösungsmitteln sind die Fluoreszenzquantenausbeuten geringer. Auch in polaren Lösungsmitteln steigt die Quantenausbeute mit steigender Viskosität, allerdings nicht im gleichen Maß wie in unpolaren Lösungsmitteln. Ethylenglykol besitzt die höchste Viskosität (16,1 mPa s), die ϕ_{fl} ist mit 2,3% jedoch geringer im Vergleich zu Hexadecan. Jedoch ist Ethylenglykol ein protisches Lösungsmittel, was weitere Effekte verursachen kann.^[114] Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **Z-19** sind nicht linear von der Polarität oder Viskosität abhängig. Im Vergleich zu HTI **Z-17** sind die ϕ_{fl} von **Z-19** um das 4 – 6fache höher.

Tabelle 33: Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_{fl} von **Z-17** und **Z-19** in verschiedenen Lösungsmitteln. Als Standard wurde S-13 in CHCl_3 verwendet. * Für Tetradecan und Hexadecan sind keine $E_{\text{T}}(30)$ Werte verfügbar.

Lösungsmittel	$E_{\text{T}}(30)$ / kcal mol ⁻¹	Viskosität η (cP) / mPa s ^[226]	Z-17 ϕ_{fl} / %	Z-19 ϕ_{fl} / %
cHex	30,9	0,894	0,4 ± 0,06	2,1 ± 0,3
Pentan	31,0	0,224		1,7 ± 0,3
Heptan	31,1	0,387		2,6 ± 0,4
Decan	31,0	0,838		3,2 ± 0,5
Tetradecan	-*	2,128		4,0 ± 0,6
Hexadecan	-*	3,032	1,3 ± 0,2	4,5 ± 0,7
Toluol	33,9	0,560	0,4 ± 0,06	2,8 ± 0,4
Benzol	34,3	0,604		2,0 ± 0,3
THF	37,4	0,456	0,4 ± 0,05	1,3 ± 0,2
CH_2Cl_2	40,7	0,533	0,2 ± 0,03	0,7 ± 0,1
DMSO	45,1	1,987	0,4 ± 0,06	1,5 ± 0,2
MeCN	45,6	0,369		0,6 ± 0,08
Ethylenglykol	56,3	16,1	0,6 ± 0,08	2,3 ± 0,4

10.5 Transiente Absorption

Die Transiente Absorption von **Z-19** wurde mittels Femtosekundenspektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln durch *Benjamin März* aus der Arbeitsgruppe von *Wolfgang Zinth* gemessen und ausgewertet. Für die Messungen wurde das **Z-Isomer 19** mit ultrakurzen Laserimpulsen (150 fs) der Wellenlängen 400 nm bei 22 °C in verschiedenen Lösungsmitteln angeregt. Die Absorption des angeregten Zustandes wurde dann mit kurzen Laserpulsen abgefragt. Eine genaue Beschreibung der Femtosekundenspektroskopie findet sich im Kapitel 18.2.9.1.

Die Charakteristiken der Spektren sind in den untersuchten Lösungsmitteln sehr ähnlich (Abbildung 63). In allen Differenzspektren ist eine starke schmalbandige ESA zwischen 520 – 550 nm vorhanden. Innerhalb der ersten Pikosekunden steigt diese ESA in allen Lösungsmitteln an. Das Signal der SE bei ca. 490 nm wächst in den ersten Pikosekunden in den Lösungsmitteln cHex, Et₂O und THF. In den stärker polaren Lösungsmitteln ist diese SE schwächer ausgeprägt. In CH₂Cl₂, DMF, DMSO und MeCN verschiebt sich diese SE auf ca. 600 nm und steigt innerhalb der ersten Pikosekunden an. Die spektrale Verschiebung ist auch in cHex sichtbar. Aufgrund der geringen Polarität von cHex und im Vergleich mit weiteren Messdaten anderer HTIs, wird diese Verschiebung wahrscheinlich nicht durch eine Stabilisierung durch das Lösungsmittel verursacht, sondern muss durch anderweitige Effekte verursacht werden. Die Position der SE verschiebt sich mit steigender Polarität zu längeren Wellenlängen. Im Vergleich zu planaren HTIs ist die SE stärker verschoben, aber nicht so stark wie beim sehr polaren TICT Zustand. In Tabelle 34 sind die gefitteten Zeitkonstanten der Isomerisierung ($\tau_{Z/E}$) angegeben. HTI **Z-19** zeigt sehr lange Isomerisierungskonstanten im Vergleich mit anderen Methoxysubstituierten HTIs, die bis zu 52fach höher sind.

Die Zeitkonstanten der *Z/E*-Isomerisierung zeigen keine linearen Abhängigkeiten von der Viskosität oder Polarität der Lösungsmittel. Bei ungefähr gleicher Viskosität von THF und CH₂Cl₂ unterscheiden sich die Lebensdauern relativ stark. In Lösungsmitteln gleicher Polarität wie in DMSO und MeCN sind auch hier wieder stark unterschiedliche Zeitkonstanten zu finden. Insgesamt bleiben aber in allen Lösungsmitteln die Zeitkonstanten im dreistelligen ps-Bereich

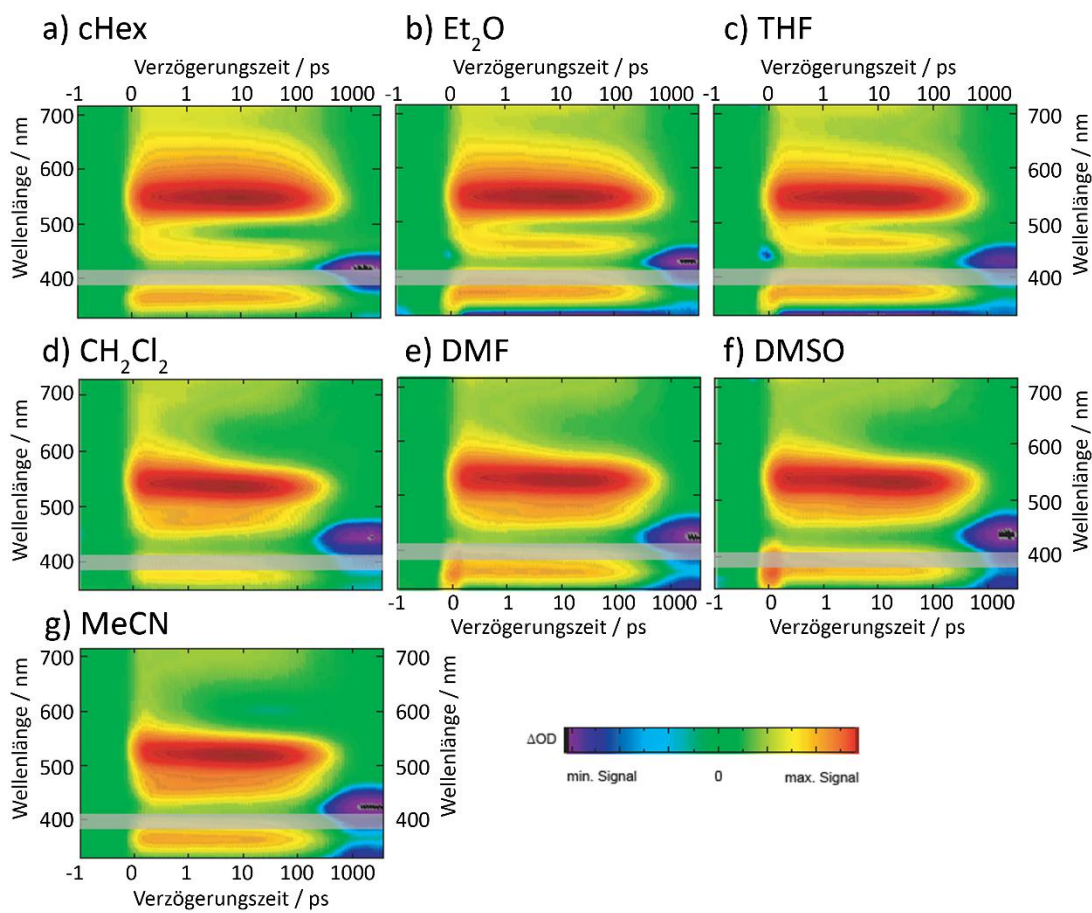


Abbildung 63: (a-g) Zeitlicher Verlauf der transienten Absorption nach Anregung von HTI **Z-19** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 34: Gefittete Zeitkonstanten für die *Z/E*-Photosomerisierung von HTIs **Z-19**, **Z-5**, **Z-9** und **Z-17** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	Viskosität η cP / mPa s (25 °C) ^[226]	Z-19	Z-5	Z-9	Z-17
			$\tau_{Z/E}$ / ps			
cHex	30,9	0,894	286			
Et ₂ O	34,5	0,224	329			
THF	37,4	0,456	293			
CH ₂ Cl ₂	40,7	0,413	157	3,6	2,4	28
DMF	43,2	0,794	280			
DMSO	45,1	1,987	305			
MeCN	45,6	0,369	201			

10.6 Polaritätseffekte

Durch die Messung von stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren kann die Lage des $\text{FC}_{\text{S}_{1\text{Z}}}$ Bereichs und des $\text{S}_{1\text{MinZ}}$ Zustandes relativ zum S_0 Grundzustand bestimmt werden. Das Absorptionsmaximum entspricht der Energie die benötigt wird, um vom S_0 Grundzustand in den $\text{FC}_{\text{S}_{1\text{Z}}}$ Bereich anzuregen. Die Fluoreszenzemission geschieht aus dem $\text{S}_{1\text{MinZ}}$ zurück in den S_0 Grundzustand (*Kashas Regel*).^[10] Im Falle von HTI Z-19 werden die Absorptionsmaxima weniger stark als die Fluoreszenzmaxima von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst, der $\text{S}_{1\text{MinZ}}$ Zustand ist daher stärker Polaritätsabhängig im Vergleich zum FC_{Z} Bereich. Wie schon in vorherigen Studien im Kapitel 6 gezeigt wurde, trifft dies für die meisten HTIs zu. Wird die Stokes Verschiebung in einem Graphen gegen die Lösungsmittelpolarität $E_{\text{T}}(30)$ aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 64).

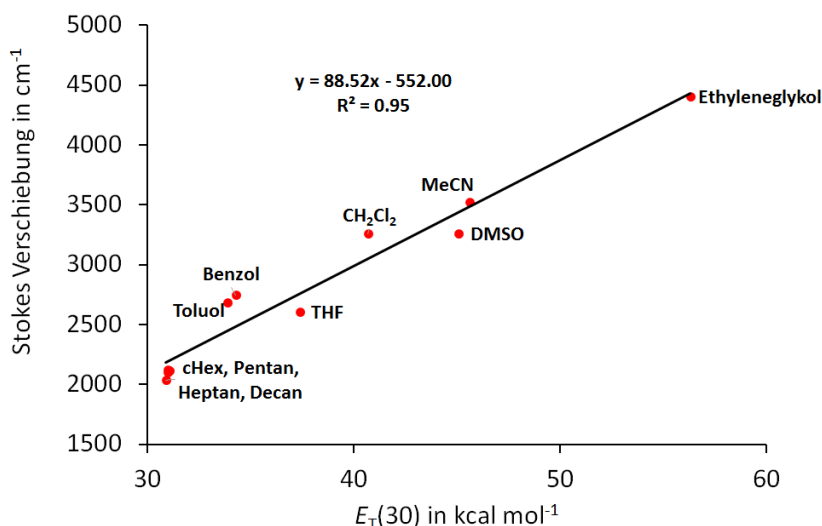


Abbildung 64: Stokes Verschiebung in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität $E_{\text{T}}(30)$ von HTI Z-19 in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt einen linearen Zusammenhang ($R^2 = 0,95$).

Die Steigung des Graphen beträgt $89 \text{ mol cm}^{-1} \text{ kcal}^{-1}$ für HTI Z-19. Nur HTI Z-11 hat noch größere Steigungen. Für diesen HTI wurden zwei Steigungen angegeben, da zwei angeregte Zustände ($\text{S}_{1\text{MinZ}}$ und S_{TICT}) existieren können und somit zwei unterschiedliche Fluoreszenzen (siehe Kapitel 7).^[4] Im Vergleich mit anderen HTIs (Z-5 R^3 : OMe, Z-7 R^3 : NMe_2 , Z-8: Julolidin) ist die Steigung von HTI Z-19 größer (Tabelle 35). Wie schon im Kapitel 6 beschrieben, werden der $\text{FC}_{\text{S}_{1\text{Z}}}$ Bereich und $\text{S}_{1\text{MinZ}}$ Zustand durch einen starken Donor (z. B. HTI Z-8) stärker stabilisiert als von mäßig starken Donoren (z. B. HTI Z-5). Dies ist auch aus der Tabelle 35 sichtbar, da die Steigung von Z-8 größer ist als von Z-5. Die Steigung von Z-19 ist im Vergleich mit den anderen HTIs am größten, der $\text{S}_{1\text{MinZ}}$ Zustand wird durch polare Lösungsmittel äußerst gut stabilisiert. Bei einer zusätzlichen Methoxygruppe am

Stilbenfragment (Z-17) würde das gleiche Verhalten erwartet werden. Das Gegenteil ist hier der Fall, die Steigung ist fast um die Hälfte geringer als die von HTI Z-19. Der angeregte S₁ Zustand von HTI Z-17 ist also weniger polar als von HTI Z-19.

Tabelle 35: Steigung aus dem Graphen Stokes Verschiebung gegen $E_T(30)$ von verschiedenen HTIs. Für Z-11 wurden zwei Werte für die Steigung angegeben, da ein unpolare (¹) und polarer Zustand (²) vorliegen kann, abhängig der Lösungsmittelpolarität (siehe Kapitel 7, Abbildung 48).

HTI	Steigung / mol cm ⁻¹ kcal ⁻¹	R ²
Z-5	30	0,64
Z-7	71	0,72
Z-8	66	0,86
Z-11	115 ¹	0,82
Z-11	387 ²	0,96
Z-17	51	0,86
Z-19	89	0,95

Eine weitere Möglichkeit die Abhängigkeit der Stokes Verschiebung von der Lösungsmittelpolarität zu überprüfen ist die Verwendung der *Lippert-Mataga*-Gleichung. Quantitativ können Polaritätseffekte der Lösungsmittel auf die Emission der Fluorophore abgeschätzt werden, indem die Stokes Verschiebungen gegen die Orientierungspolarisation Δf aufgetragen wird. Die *Lippert-Mataga*-Gleichung (Formel 17) kann für die Bestimmung der Dipolmomente im angeregten Zustand verwendet werden,

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2 \Delta f}{hc} \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + C \quad \text{Formel 17}$$

wobei h dem Planck'sche Wirkungsquantum, c der Lichtgeschwindigkeit und a dem Onsager-Radius (Größe der Kavität) entspricht. μ_E und μ_G sind jeweils die Dipolmomente im angeregten und Grundzustand. C beschreibt eine Konstante, die die Stokes Verschiebung in der Gasphase beschreibt. Der Onsager-Radius a beschreibt die sphärische Größe der Kavität, die durch die Lösungsmittelmoleküle um den Fluorophor gebildet wird. In Donor-Akzeptor Systemen ist dies die längste Distanz zwischen den donierenden und ziehenden Gruppen.^[250-251] Die Orientierungspolarisation Δf ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante ϵ und Brechungsindex n (Formel 18):

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{Formel 18}$$

Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels wird durch die Mobilität der Elektronen und das Dipolmoment beeinflusst. Der Term $(\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1)$ beschreibt die Umordnung der Lösungsmitteldipole und die Umverteilung der Elektronen in den Lösungsmittelmolekülen. Der zweite Term $(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$ gibt die Umordnung der Elektronen wieder. Die Differenz dieser zwei Terme gibt somit die spektrale Verschiebung aufgrund der Umordnung von Lösungsmittelmolekülen wieder.

In einem *Lippert-Mataga*-Plot wird die Stokes Verschiebung $(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F)$ gegen die Orientierungspolarisation Δf aufgetragen. Oft wird ein lineares Verhalten erhalten. Die Steigung entspricht der Änderung der Stokes Verschiebung in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarisation. Höhere Orientierungspolarisation Δf der Lösungsmittel führen somit zu einer größeren Stokes Verschiebung, wenn der Dipolmoment des Grundzustandes (μ_G) ungleich dem des angeregten Zustandes (μ_E) ist. Anhand von dem *Lippert-Mataga*-Plot kann die Sensitivität des Fluorophors auf die Lösungsmittel abgeschätzt werden. In Abbildung 65 ist die Stokes Verschiebung von HTI Z-19 in verschiedenen Lösungsmitteln gegen die Orientierungspolarisation Δf aufgetragen. Die Steigung von HTI Z-19 in verschiedenen Lösungsmitteln beträgt 4834 cm^{-1} . Im Vergleich mit den anderen HTIs ist die Steigung von HTI Z-19 größer (Tabelle 37). Da die Steigung mit dem Onsager Radius indirekt proportional ist, kann entweder der Radius der HTIs (Z-5, Z-7, Z-8, Z-17) größer sein als von Z-19 oder die Dipolmomentänderung von Grund- und angeregten Zustand ist bei Z-19 größer. Da der Onsager Radius nicht berechnet wurde, kann daher nicht der Grund der unterschiedlichen Steigung benannt werden, jedoch wird der Onsager Radius zwischen den HTIs sich wahrscheinlich nicht sehr groß unterscheiden.

Tabelle 36: Die verschiedenen Lösungsmittel und deren Orientierungspolarisation Δf in denen die Stokes Verschiebung ($\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$) von HTI **Z-19** gemessen wurde. * Für Tetradecan und Hexadecan sind keine $E_T(30)$ Werte verfügbar.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	Δf	Z-19 $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ / cm ⁻¹
Tetradecan	*-	$-9,012 \cdot 10^{-4}$	2096
Hexadecan	*-	$-8,310 \cdot 10^{-4}$	2069
Pentan	31,0	$-7,816 \cdot 10^{-4}$	2122
cHex	30,9	$-2,414 \cdot 10^{-4}$	2035
Decan	31,0	$2,307 \cdot 10^{-6}$	2102
Heptan	31,1	$1,651 \cdot 10^{-4}$	2116
Benzol	34,3	$2,858 \cdot 10^{-3}$	2747
Toluol	33,9	$1,398 \cdot 10^{-2}$	2689
THF	37,4	0,210	2609
CH ₂ Cl ₂	40,7	0,217	3258
DMSO	45,1	0,263	3261
Ethylenglykol	56,3	0,276	4406
MeCN	45,6	0,305	3523

Die *Lippert-Mataga*-Formel beruht jedoch nur auf Näherungen und Annahmen. So wird angenommen, dass der Fluorophor sphärisch ist und keine spezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel auftreten. Die Richtung des Dipolvektors im Grund- und angeregter Zustand muss in die gleiche Richtung weisen.^[252] Bei den berechneten Dipolmomenten von HTIs (**Z-2**, **Z-5**, **Z-6**, **Z-7**, **Z-8**) im Grundzustand und angeregten Zustand ist diese Voraussetzung gegeben.^[3] Eine lineare Abhängigkeit zeigt, dass keine Wechselwirkungen zwischen dem Fluorophor und dem Lösungsmittel vorliegen. Etwaige Wechselwirkungen können durch Wasserstoffbrückenbindungen, Ladungstransfer, Viskositätseffekte verursacht werden und verursachen dann ein nicht lineares Verhalten im *Lippert-Mataga*-Plot.^[253-254] Da ein grober linearer Zusammenhang bei HTI **Z-19** vorhanden ist, bestehen wahrscheinlich eher keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem HTI und dem Lösungsmittel.

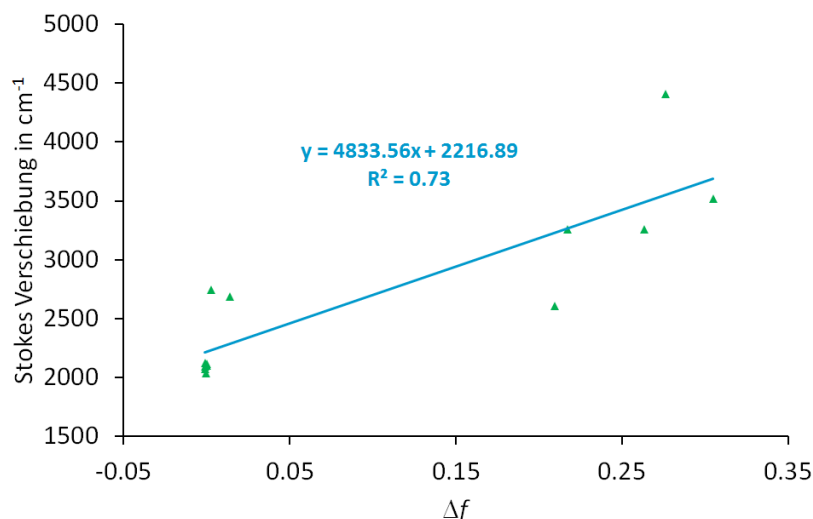


Abbildung 65: *Lippert-Mataga*-Plot zeigt die lineare Abhängigkeit der Stokes Verschiebung und der Orientierungspolarisation Δf . Aus der Steigung kann das Dipolmoment im angeregten Zustand berechnet werden.

Die Stokes Verschiebung von **Z-19** zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Orientierungspolarisation Δf (Abbildung 65) sowie von der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ (Abbildung 64). Nur in Ausnahmefällen unterscheiden sich diese beiden Graphen und oftmals finden sich dann Abweichungen zwischen protischen und aprotischen Lösungsmitteln.^[255]

Tabelle 37: Steigungen berechnet aus dem *Lippert-Mataga*-Plot für verschiedene HTIs. Für **Z-11** wurden zwei Werte für die Steigung angegeben, da ein unpolare (¹, S_{1MinZ}) und polarer Zustand (², S_{TICT}) vorliegen kann, abhängig der Lösungsmittelpolarität (siehe Kapitel 7).

HTI	Steigung / cm ⁻¹	R ²
Z-5	3601	0,70
Z-7	3270	0,55
Z-8	3161	0,84
Z-11	4895 ¹	0,59
Z-11	18533 ²	0,87
Z-17	3381	0,72
Z-19	4834	0,73

10.7 Viskositätseffekte

Die Viskosität der Lösungsmittel wirken sich oft auf die Emissionen eines Fluorophors stärker aus als auf Absorptionen. Beispiele sind *trans*-Stilben^[256-258] und CCVJ (9-(2-Carboxy-2-cyanovinyl)julolidin, wie im Kapitel 7.8 beschrieben wurde. Viskose Lösungsmittel beeinträchtigen die Reaktionsraten,^[259] einige der unterschiedlichen Reaktionswege können vollständig unterdrückt werden.^[237, 260] Duale Fluoreszenzen, die durch unterschiedliche Reaktionswege aus dem angeregten Zustand entstehen, können verschieden stark von der Viskosität der Lösungsmittel beeinträchtigt werden. Bei DMABN (4,4-Dimehtylaminobenzonitril) steigt die Intensität der LE Bande (lokal angeregte, *engl.* local excited) mit steigender Viskosität der Lösungsmittel, wohingegen die Intensität der TICT Bande in geringerem Ausmaß ansteigt. Ein ähnliches Verhalten können molekulare Rotoren zeigen.^[261-262]

Absorptions- und Fluoreszenzspektren von HTI Z-19 wurden in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität gemessen. In Abbildung 66 sind die Maxima der Absorptionen (a) und der Fluoreszenzen (b) in Abhängigkeit der Viskosität dargestellt. Eine exakte lineare Abhängigkeit ist dabei nicht vorhanden, jedoch nehmen mit zunehmender Viskosität die Anregungs- und Fluoreszenzenergien ab. Es lassen sich zwei Regime in unpolaren und polaren Lösungsmitteln erkennen.

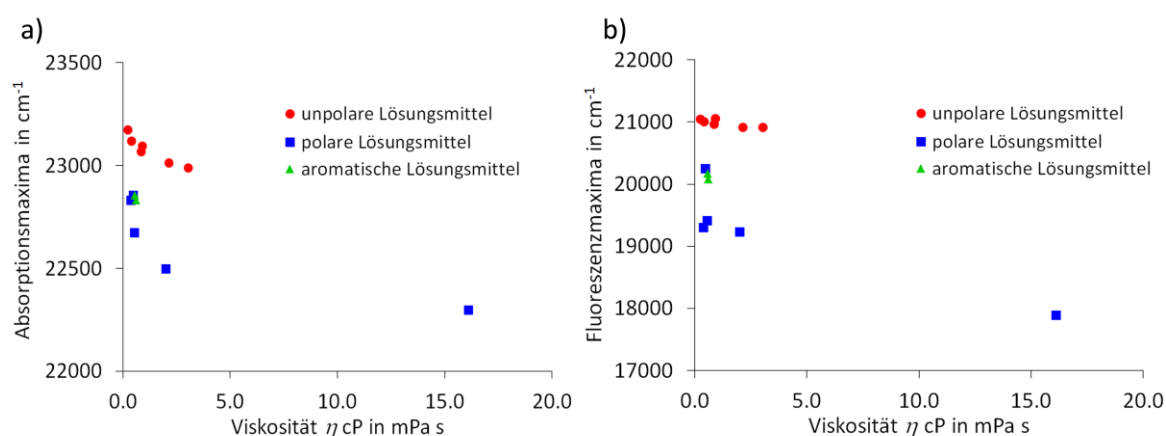


Abbildung 66: Einfluss der Viskosität η (cP) auf die Absorptions- (a) und Fluoreszenzmaxima (b) von Z-19 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Förster und Hoffmann stellten eine Beziehung zwischen Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f und Viskosität η auf,^[263]

$$\log \phi_{fl} = C + x \log \eta$$

Formel 19

wobei C eine Lösungsmittel- und x eine Fluorophor-abhängige Konstante ist. Die Theorie von *Förster* und *Hoffmann* ist nur in Lösungsmitteln mit mittlerer Viskosität gültig. In Lösungsmitteln mit geringer Viskosität wird ϕ_{fl} Lösungsmittelunabhängig, ein nicht lineares Verhalten tritt auf.^[262-264] Dies ist allerdings stark abhängig vom Fluorophor, so beschreibt die Literatur auch lineares Verhalten bei niedrig viskosen Lösungsmitteln.^[259, 265] In Abbildung 67 ist der Logarithmus der Fluoreszenzquantenausbeuten von **Z-19** in Abhängigkeit des Logarithmus der Viskosität abgebildet. Hier sind zwei verschiedene Verhalten vorhanden. In unpolaren und aromatischen Lösungsmitteln liegen alle Fluoreszenzquantenausbeuten auf einer Geraden, genauso wie in polaren Lösungsmitteln. Die Geraden besitzen die gleiche Steigung, sind jedoch parallel zueinander. In allen Lösungsmitteln sind höhere Fluoreszenzquantenausbeuten in viskoserer Lösungsmitteln zu beobachten.

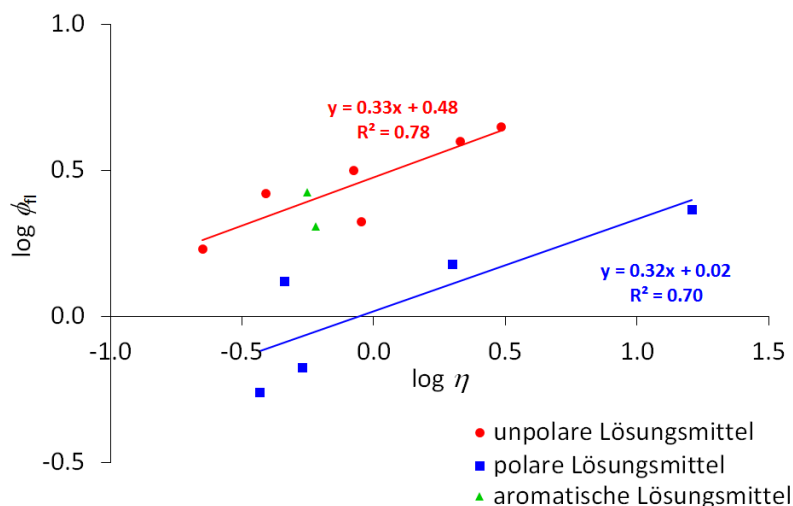


Abbildung 67: Die Abhängigkeit des Logarithmus von ϕ_{fl} und η für HTI **Z-19** wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Dabei werden zwischen unpolaren (●), polaren (■) und aromatischen (▲) Lösungsmitteln unterschieden.

Ob dieses Verhalten speziell für diesen HTI ist, oder ob mehrere HTIs diese Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute zeigen kann aufgrund von zu wenigen Daten an dieser Stelle nicht gesagt werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse deuten auf ein stark unterschiedliches Verhalten der Emission in Abhängigkeit von der Viskosität hin. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um eine gleichzeitig Beeinflussung von Viskosität und Polarität auf das Emissionsverhalten handelt. Um Viskositätseffekte unabhängig der Polarität zu bestimmen, müssen die Stokes Verschiebungen in Lösungsmitteln mit gleicher Polarität aber unterschiedlicher Viskosität bestimmt werden. Geeignet dafür sind Glycerin -Ethylenglykol Mischungen.^[266] Diese Lösungsmittelgemische besitzen eine Viskosität größer als 7 mPa s aber die gleiche Polarität (Glycerin $E_{\text{T}}(30)$ 57,0 kcal mol⁻¹, Ethylenglykol 56,3 kcal mol⁻¹). Bis jetzt wurden solche Experimente noch nicht durchgeführt. Daher kann keine

Aussage darüber getroffen werden, ob die Fluoreszenzquantenausbeuten eher durch Viskosität oder Polarität der Lösungsmittel beeinflusst werden.

10.8 Diskussion

In der Kristallstruktur von **Z-19** ist ein mittelgroßer Winkel zwischen Thioindigo- und Stilbenfragment vorhanden und eine geringe S-O-Distanz, was auf eine positive Schwefel-Sauerstoff Interaktion deuten kann. Durch die Auswertung der chemischen Verschiebung von Proton **a** in den beiden isomeren Zuständen *Z* und *E* kann die Verdrehung in Lösung auf ca. 30° abgeschätzt werden. In den Emissionsspektren sind keine dualen Fluoreszenzen oder sehr große Stokes Verschiebungen präsent. Eine lineare Abhängigkeit zwischen Polarität und Stokes Verschiebung tritt wie zu erwarten auf, der S_{1MinZ} Zustand ist im Vergleich zu anderen HTIs besonders stark polar. Spezielle Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und HTI konnten durch den *Lippert-Mataga*-Plot jedoch ausgeschlossen werden. Allerdings deuten die Daten auf eine starke Dipolmomentänderung zwischen Grundzustand und angeregter Zustand. Voraussetzung für diese Annahme ist, dass die Richtung des Dipolmoments sich zwischen Grundzustand und angeregter Zustand nicht ändert. Bisher wurden keine Berechnungen dazu durchgeführt. Hohe Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f sind sehr außergewöhnlich für HTIs, in HTI **Z-19** wurden Werte bis zu 4,5% gemessen. Die Zeitkonstanten der *Z/E*-Isomerisierung sind ungewöhnlich lang, in Et₂O wurde eine Lebenszeit von 329 ps durch *Benjamin März* gemessen. Zudem deuten die Auswertungen der transienten Daten auf eine zusätzliche Stabilisierung des S_{1MinZ} Zustandes hin, die nicht durch die Lösungsmittel verursacht werden.

Wenn alle Daten von HTI **Z-19** mit denen von **Z-17** (R¹, R³, R⁵: OMe) verglichen werden, können die gerade genannten Effekte nicht durch Sterik verursacht werden, sondern müssen elektronischer Herkunft sein. Die positive Schwefel-Sauerstoff Interaktion könnte eine planare Geometrie im angeregten Zustand verursachen. In polaren und unpolaren Lösungsmitteln wird diese S-O-Interaktion unterschiedlich stabilisiert. Anscheinend wird diese Interaktion allerdings auch durch die Viskosität beeinflusst, jedoch müssen für eine genaue Überprüfung dieser Aussage weitere Messungen durchgeführt werden, wie zum Beispiel Emissionsspektren in Glycerin-Ethylenglykol oder Methanol-Ethylenglykol Gemischen. Zudem können Lösungsmittelgemische wie Benzol-Methanol verwendet werden um Polaritätseffekte unabhängig von der Viskosität zu untersuchen.

In der Literatur sind solche Strukturen, die im Grundzustand verdreht sind und nach Photoanregung im angeregten Zustand planarisieren, bekannt und werden als PICT-Moleküle (engl. *planar intramolecular charge transfer*) bezeichnet.^[267-271] Jedoch weisen PICT Derivate typischerweise eine sehr langwellige Emission auf.^[114] Moleküle, die eine Planarisierung im angeregten Zustand ausführen sind zum Beispiel 9,14-Diphenyl-9,14-dihydrodibenzo[*a,c*]phenazin^[267] und Oligothiophen mit Donoren und Akzeptoren.^[239]

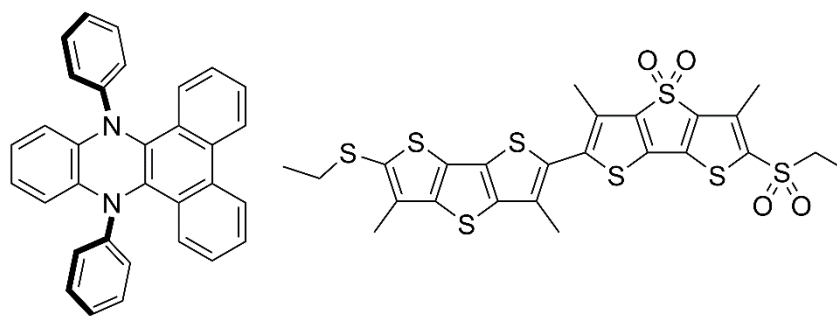
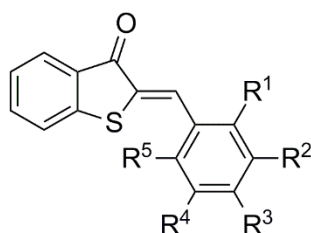


Abbildung 68: Zwei Beispiele von Molekülen, die im angeregten Zustand planarisieren. Links ist 9,14-Diphenyl-9,14-dihydrodibenzo[*a,c*]phenazin und rechts Oligothiophen mit Donor und Akzeptorsubstitution abgebildet.

Um eine genauere Aussage über das Verhalten von **Z-19** machen zu können, müssen weitere Untersuchungen wie Fluoreszenzanisotropie oder –polarisation durchgeführt werden.^[114] Eine Richtungsänderung im Dipolmoment innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer verursacht eine Depolarisation der Fluoreszenz und ein Abklingen der Anisotropie über die Zeit.^[230] In der Vergangenheit wurde bereits Fluoreszenzanisotropie verwendet um die Herkunft der dualen Fluoreszenz von TICT Derivaten (z.B. DMABN) aufzuklären.^[272] Allerdings ist es schwierig, falls es sich um ein PICT Derivat handelt, dieses zu beweisen, da der Winkel in Lösung nur ca. 30° beträgt. Die Winkeländerung bei Planarisierung wäre nur sehr gering.

Des Weiteren ergaben transiente Messungen von *Benjamin März* an HTI **Z-26** ungewöhnlich lange Zeitkonstanten der *Z/E*-Isomerisierung in verschiedenen Lösungsmitteln. Ähnlich wie HTI **Z-19** besitzt dieser HTI zwei Methylgruppen in den *ortho*-Positionen. In Tabelle 38 sind die Lebensdauern $\tau_{Z/E}$ für HTI **Z-26** sowie zum Vergleich diejenigen verschiedener Methyl-Derivate (Abbildung 69) angegeben.



HTI	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
14	Me	H	Me	H	Me
15	Me	Me	Me	Me	Me
24	Me	H	Me	H	H
25	Me	H	Me	Me	H
26	Me	H	H	H	Me

Abbildung 69: Strukturformeln der hergestellten HTIs.

Im Vergleich zu HTI **Z-19** sind diese Lebenszeiten viel kürzer, jedoch korrelieren sie auch in diesem Fall nicht linear mit der Polarität oder mit der Viskosität der Lösungsmittel. Im Unterschied zu HTI **Z-19**, bei dem die Lebenszeiten des angeregten Zustandes sich in verschiedenen Lösungsmitteln kaum in ihrem gemessenen Wert ändern, beobachtet man hier jedoch eine eindeutige Verlängerung der Lebenszeiten mit zunehmender Polarität. Bei HTIs **Z-14**, **Z-15**, **Z-24** und **Z-25** dauert die Isomerisierung in CH₂Cl₂ zwischen 4 – 6 ps. Die Isomerisierung von HTI **Z-26** ist in cHex ähnlich schnell wie für **Z-14**, in polareren Lösungsmitteln dagegen bis zu vier Mal so lang. Für HTI **Z-26** wurden bis jetzt noch keine ausgiebigen Studien zur stationären Absorption, Fluoreszenz und zu Fluoreszenzquantenausbeuten gemacht. Aufgrund der langen Lebenszeiten sollte dies aber in Zukunft durchgeführt werden, eventuell ist hier auch eine Planarisierung im angeregten Zustand möglich.

Tabelle 38: Zeitkonstanten der *Z/E*-Photoisomerisierung von **Z-14**, **Z-15**, **Z-24**, **Z-25** und **Z-26**, erhalten aus der transienten Absorptionsspektroskopie.

Lösungs- mittel	$E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	Viskosität η (cP) / mPa s (25 °C) ^[226]	Z-14	Z-15	Z-24	Z-25	Z-26
			τ_{ZE} in ps				
cHex	30,9	0,894	4,0				5,7
Et ₂ O	34,5	0,224	6,1				17
THF	37,4	0,456	11				34
CH ₂ Cl ₂	40,7	0,413	5,8	4,3	4,6	4,6	25
DMF	43,2	0,794					64
DMSO	45,1	1,987					88
MeCN	45,6	0,369					49

11 Schaltverhalten in der Gasphase

Die folgenden Messungen und Ergebnisse wurden im *Physical Chemistry Chemical Physics* veröffentlicht.^[6]

HTI **28** besitzt in *para*-Position eine geladene Trimethylamingruppe mit einem Iodid als Gegenion. Aufgrund der Ladung konnten Photodissoziationsspektren im sichtbaren Bereich (*standard visible photodissociation* (visPD) und *Helium-tagging visible photodissociation* (He-visPD)) von HTI **28** in Gasphase bei 3 K durch die Arbeitsgruppe von Professorin *Jana Roithová* gemessen werden. Zusätzlich wurden Photodissoziationsspektren im IR Bereich (*Helium-tagging infrared photodissociation* (He-IRPD)) in der Gasphase aufgenommen. Diese Techniken schließen Lösungsmiteleinflüsse wie Solvation sowie Wechselwirkungen der Moleküle untereinander aus. Zusätzlich wurden die in der Gasphase erhaltenen Ergebnisse mit denen, die in Lösung erhalten wurden, verglichen.

Massenspektroskopie eignet sich gut für die Untersuchung von einzelnen Molekülen. In der Gasphase liegen die Moleküle isoliert vor, Informationen über strukturelle und elektronische Eigenschaften können erhalten werden. Konventionelle Massenspektroskopie kann nicht mit Absorptionsspektroskopie verknüpft werden, da die Proben zu sehr verdünnt sind. Um trotzdem Absorptionsspektren in der Gasphase von Ionen messen zu können, wird die Photonendissoziations-Spektroskopie angewendet. Ionen werden nach der Photonenabsorption abgespalten (Photodissoziation). Bei dieser Technik wird nicht die Abnahme der Lichtintensität, sondern die Abnahme der Anzahl intakter Moleküle detektiert.

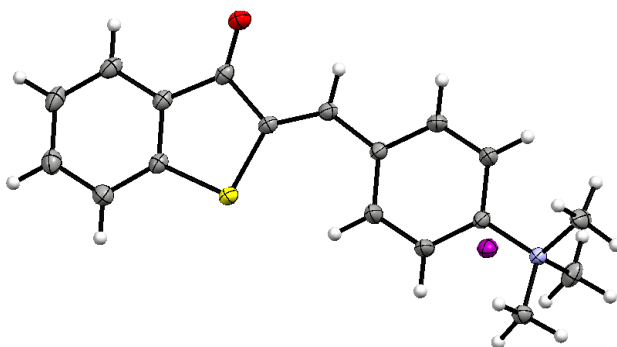


Abbildung 70: Kristallstruktur von HTI Z-**28**. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, I lila.

11.1 Photophysikalische Eigenschaften von HTI **28** in Lösung

Die photophysikalischen Eigenschaften von HTI **28** wurden in Methanol bestimmt. Die Extinktionskoeffizienten der *Z*- und *E*-Isomere zeigen eine Photochromie von 28 nm (Abbildung 71).

Das *Z*-Isomer besitzt Absorptionsmaxima bei 431 nm ($\varepsilon = 8900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und bei 424,5 nm ($\varepsilon = 8800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), das *E*-Isomer hat ein Absorptionsmaximum bei 452 nm ($\varepsilon = 4500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). PSS Werte wurden durch ^1H NMR Spektroskopie bestimmt. Bei Bestrahlung mit 420 nm wurden nach 30 min 78% *E*-Isomer erhalten. Die Rückisomerisierung mit 505 nm lieferte 88% *Z*-Isomer. Bei der Rückisomerisierung wurde bei Bestrahlung mit 505 nm nach 80 min die Bildung von ca. 5% Nebenprodukt festgestellt (Abbildung 72). Die Signale im ^1H NMR Spektrum vom Nebenprodukt stimmen nicht mit HTI *Z*-7 (*p*-NMe₂) überein. Durch Massenspektroskopie (EI) wurde HTI *Z*-7 als ein Nebenprodukt identifiziert. Ein weiteres unbekanntes Nebenprodukt mit $m/z = 235$ (ESI+) wurde ebenfalls beobachtet. Die thermische Stabilität wurde in Methanol bestimmt und die freie Aktivierungsenthalpie beträgt $24,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 73). Für die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ ergibt sich somit 19 h. Eine Kristallstruktur ist in Abbildung 70 gezeigt.

Ein Fluoreszenzspektrum wurde von HTI *Z*-28 in Methanol gemessen und ist in Abbildung 74a gezeigt. Anschließend wurde HTI 28 mit einer LED (420 nm) bestrahlt und ein weiteres Fluoreszenzspektrum wurde aufgenommen. Mit steigendem Anteil an *E*-Isomer sinkt die Fluoreszenzintensität (Abbildung 74b). Das *E*-Isomer zeigt eine geringere Fluoreszenz als das *Z*-Isomer, was der Erwartung entspricht.^[150] Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt $1,1\% \pm 0,16\%$.

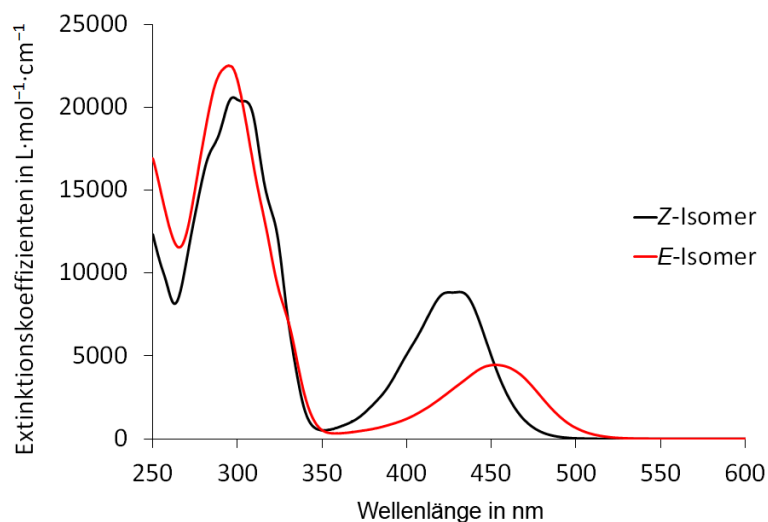


Abbildung 71: Extinktionskoeffizienten ε für *Z*- und *E*-Isomere von HTI 28 in MeOH.

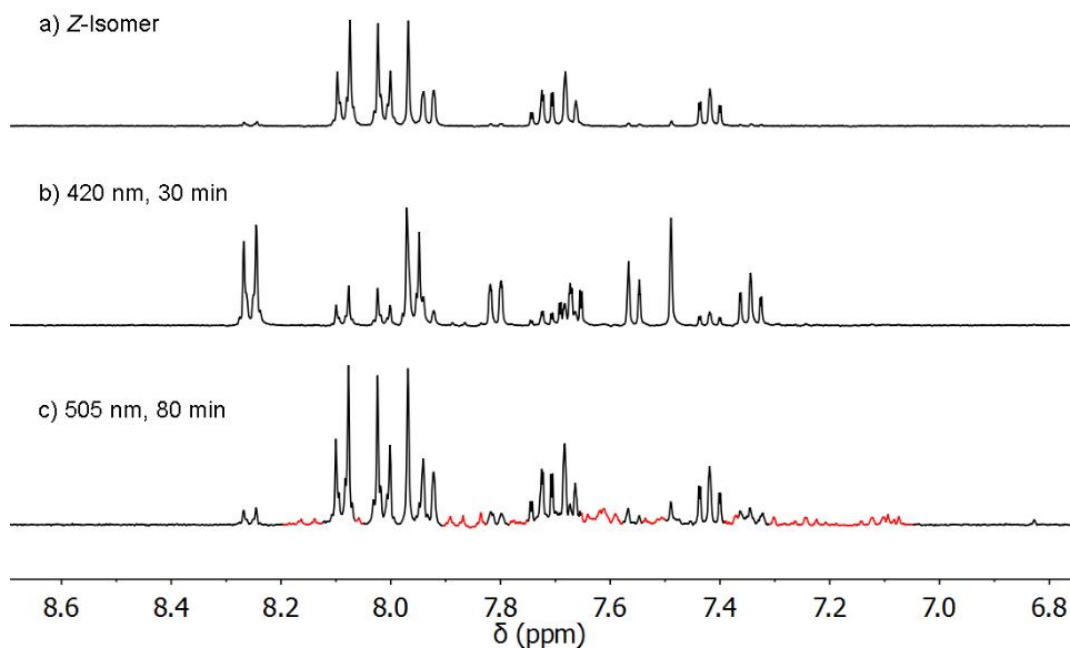


Abbildung 72: ^1H NMR Spektren (400 MHz, CD_3OD) von HTI **28**. (a) Spektrum des Z-Isomers, welches geringe Mengen an E-Isomer (5%) enthält. (b) Die Probe wurde mit einer LED einer Wellenlänge von 420 nm für 30 min bestrahlt. Dabei wurden 78% E-Isomer erhalten. (c) Nach Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 505 nm wurde nach 80 min 88% Z-Isomer erhalten. Dabei ist Nebenprodukt entstanden, welches hier rot markiert wurde. Das Nebenprodukt konnte bisher nicht identifiziert werden.

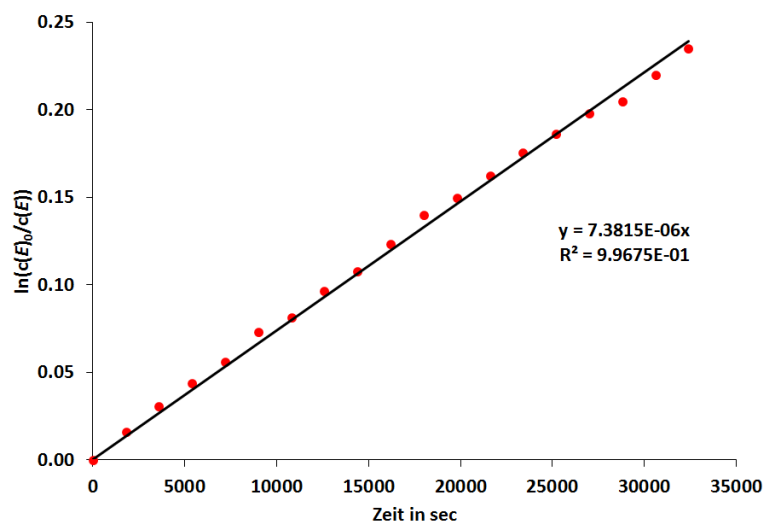


Abbildung 73: Thermische Stabilität von HTI **28** in Methanol bei 23 °C. Der Graph zeigt hier eine Reaktion erster Ordnung, aufgenommen im Absorptionsspektrometer.

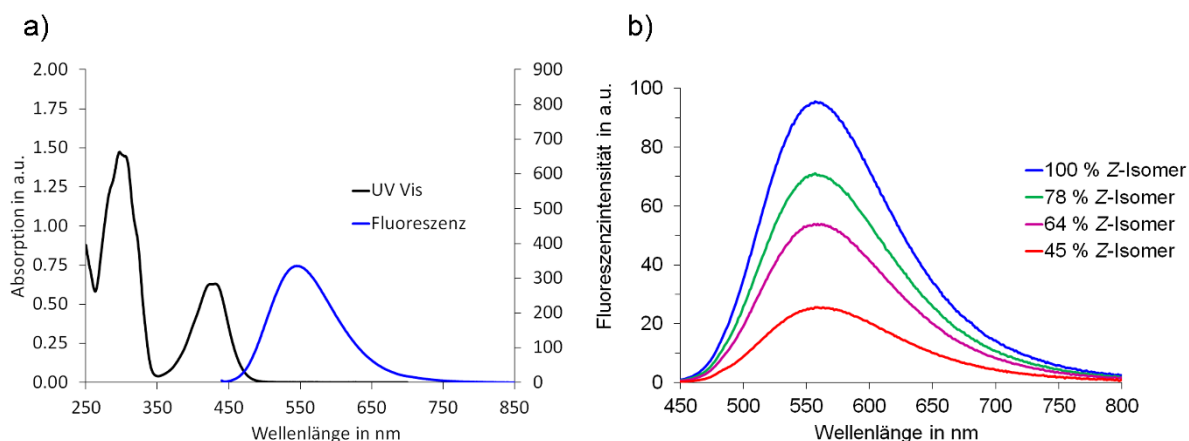


Abbildung 74: (a) UV-Vis- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (blau) von HTI Z-28. (b) Um einen Reaktionsweg des *E*-Isomers aus dem angeregten Zustand über Fluoreszenz auszuschließen, wurde HTI Z-28 mit Licht (420 nm) bestrahlt und ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Durch Messungen der Absorption konnte das *Z/E*-Verhältnis berechnet werden. Mit steigendem *E*-Anteil der Lösung sinkt die Fluoreszenzintensität.

11.2 Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie in der Gasphase

HTI **28** wurde durch Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie untersucht. Dazu wurde der HTI in Methanol gelöst und mit LEDs der Wellenlängen 405 nm (*Z/E*-Isomerisierung) oder 520 nm (*E/Z*-Isomerisierung) vor der Ionisation bestrahlt. Die Lösung wurde anschließend in das ISORI Instrument injiziert. Nach dem Erreichen der Ionenfalle (siehe Experimentelle Methoden) wurden die Ionen mit einem IR-Laser bestrahlt. Anschließendes Einleiten von Heliumgas führte zur Bildung von $[\text{HTI} \cdot \text{He}]^+$ Komplexen, die durch einen Daly-Detektor analysiert wurden. In Abbildung 75a sind die He-IRPD Spektren vom *Z*- (blau) und *E*-Isomer (grün) gezeigt. He-IRPD Spektren von Helium-Molekül Komplexen werden als reduziertes Signal $(1 - N_i/N_{i0})$ dargestellt, wobei N_i die Anzahl an $[\text{M} \cdot \text{He}]^+$ Komplexen nach Bestrahlung mit dem Laser und N_{i0} die Anzahl an $[\text{M} \cdot \text{He}]^+$ Komplexen ohne Bestrahlung mit dem Laser ist. Diese zwei Isomere besitzen unterschiedliche Frequenzen der Carbonylschwingung, welche durch DFT Rechnungen (Abbildung 75b) zugeordnet werden können. Die Schwingung bei 1704 cm^{-1} wird dem *E*-Isomer zugeordnet, bei 1730 cm^{-1} dem *Z*-Isomer. Der experimentelle Unterschied zwischen diesen zwei Schwingungen ist geringer als bei den erhaltenen Werten durch DFT Rechnungen. Auch die (C=C)-H Biegeschwingung des *E*-Isomers weicht von den Berechnungen ab. Die anderen Signale stimmten gut mit den experimentellen Daten überein. Interessanterweise wurde bei der Messung vom *E*-Isomer (Abbildung 75a unten) dieses zu 100% erhalten.

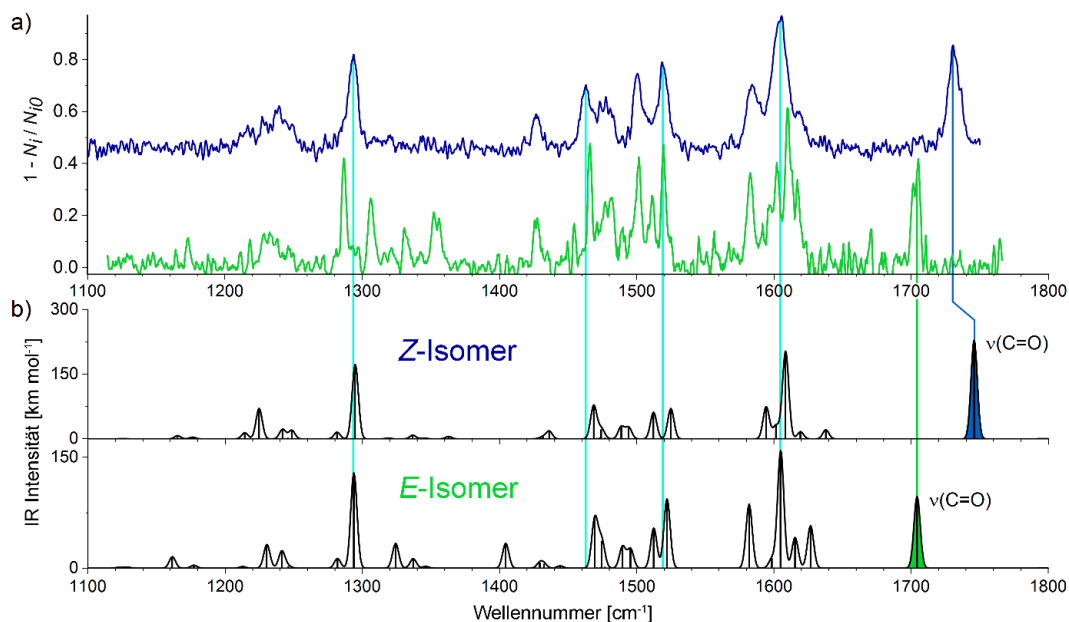


Abbildung 75: (a) He-IRPD Spektren von HTI Z-28 (blau) und HTI E-38 (grün) wurden bei 3 K gemessen. Aufgrund der tiefen Temperaturen sind hier die Signale schmalbandig sichtbar. (b) Theoretische Spektren, berechnet auf B3LYP-GD3BJ/6-311++G** Level.

11.3 Absorptionsspektroskopie in der Gasphase

Ein Überblick über den Aufbau ist im Kapitel 18.2.10 sowie in der Publikation von *Jašik et al.*^[273] gegeben. VisPD und He-visPD Experimente wurden sowohl von Z-28 als auch von E-28 durchgeführt. Dazu wurde der HTI in Methanol gelöst und mit LEDs der Wellenlängen 405 nm (Z/E-Isomerisierung) oder 520 nm (E/Z-Isomerisierung) bestrahlt. Anschließend wurde die Lösung in das ISORI Instrument injiziert. Dort wurde es ionisiert sowie durch Quadrupole und einen Oktopol in eine Ionenfalle gelenkt. Nachdem es diese erreicht hatte, wurden die Ionen mit einem Laser bestrahlt. Anschließend wurde entweder Helium Gas eingeleitet und somit $[\text{HTI} \cdot \text{He}]^+$ Komplex gebildet und im Detektor analysiert (He-visPD) oder die Ionen wurden sofort im Detektor analysiert (vis-PD). Bei He-visPD Experimenten wurde die Abtrennung von Helium vom $[\text{HTI} \cdot \text{He}]^+$ Komplex detektiert, bei visPD Experimenten den Verlust eines CH_3 Radikals, was bei 1 – 2% der Photofragmentierung auftritt.

In Abbildung 76a sind die He-visPD (blau) und visPD (grün) Spektren vom Z-Isomer gezeigt. He-visPD von Helium-Molekül Komplexen werden als reduziertes Signal $(1 - N_i/N_{i0})$ dargestellt, wobei N_i die Anzahl an $[\text{M} \cdot \text{He}]^+$ Komplexen nach Bestrahlung mit dem Laser und N_{i0} die Anzahl an $[\text{M} \cdot \text{He}]^+$ Komplexen ohne Bestrahlung mit dem Laser darstellt. Vis-PD Spektren werden als reduziertes Signal $(1 - N_i/N_{i0})$ angegeben und zeigen daher den Verlust des CH_3 Radikals vor und nach Bestrahlung.

In beiden Spektren ist eine starke 0-0-Anregung bei 446 nm vorhanden, die der vertikalen Anregung mit einer Energie von 2,78 eV zugeordnet werden kann. Unterhalb von 420 nm ist keine Absorption

vorhanden, da das Laser System eine zu geringe Leistung hat. Die DFT Berechnung (rosa) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

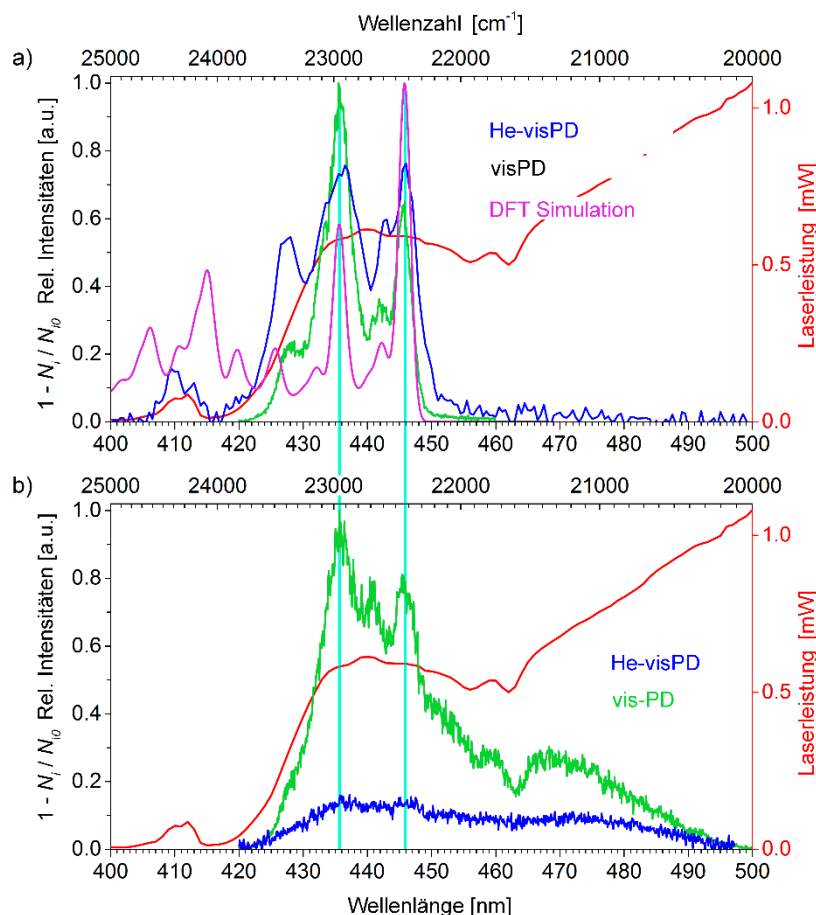


Abbildung 76: (a) Absorptionsspektren von HTI Z-28 in der Gasphase. He-visPD Experiment (blaue Linien) wurde durchgeführt und dabei wurde die Defragmentation von $[\text{HTI} \cdot \text{He}]^+$ Komplexen beobachtet. Bei den durchgeführten visPD-Experimenten (grüne Linien) wurde die Bildung des Fragments m/z 281 aufgezeichnet. Die DFT Berechnungen sind in rosa Linien dargestellt. (b) Absorptionsspektren von E-28 in der Gasphase. Nur vis-PD Experimente führen zu einer Bildung des Fragments m/z 281 (grüne Linien). Bei He-visPD Experimenten konnte keine Defragmentation von $[\text{HTI} \cdot \text{He}]^+$ Komplexen beobachtet werden.

He-visPD und visPD Spektren sind in Abbildung 76b vom E-Isomer gezeigt. Beide Spektren zeigen eine sehr breite Absorption von 420 – 495 nm. Das He-visPD Spektrum (blau) hat eine geringere Intensität und keine Banden. Das visPD Spektrum (grün) hat zwei Absorptionsmaxima bei 436 und 446 nm bei den gleichen Positionen wie das Z-Isomer. Da mehrere Photonen vom Molekül absorbiert werden, kann das erste Photon eine E/Z-Isomerisierung ausführen und somit werden die anderen Photonen anschließend durch das Z-Isomer absorbiert. Demzufolge werden in diesem Spektrum keine Banden vom E-Isomer auftreten. Da im IRPD Spektrum Charakteristiken des E-Isomers aufgetreten sind, wurde gezeigt, dass die Probe erfolgreich in der Gasphase isomerisiert werden kann. Im He-visPD

Experiment liegen in der Ionenfalle die Komplexe $[\text{HTI} \cdot \text{He}]^+$ vor. Bei einer Bestrahlung durch den Laser wird das Helium vom HTI gelöst. Daher müsste in diesem Experiment das Spektrum vom *E*-Isomer zu messen sein, jedoch wurden hier auch keine Banden vom *Z*-Isomer detektiert. DFT Rechnungen ergaben, dass keine Intensitäten in diesem Spektrum auftreten.

11.4 Photoisomerisierung in der Gasphase

Die Photoisomerisierung von HTI **28** wurde in der Gasphase bei 3 K untersucht. Wie auch schon bei vorherigen Experimenten wurde HTI **28** in Methanol gelöst und im ISORI Instrument ionisiert und in die Ionenfalle gelenkt. Die HTI Ionen wurden dort bei 3 K mit sichtbarem Licht angeregt und die Änderungen durch He-IRPD Spektroskopie beobachtet. Die Streckschwingung der Carbonylgruppe eignet sich gut um die Isomerisierung zu verfolgen, da dieses Signal eine hohe Intensität und unterschiedliche Frequenzen der Isomere besitzt.

Die *Z*-**28** Ionen wurden mit Licht einer Wellenlänge von 436 nm angeregt. Die Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} ist verschwunden und eine neue Bande bei 1704 cm^{-1} tritt auf. Das He-IRPD Spektrum ändert sich zu dem des *E*-Isomers, die *Z/E*-Isomerisierung konnte erfolgreich durchgeführt werden.

Bei der Bestrahlung der *E*-**28** Ionen mit sichtbarem Licht konnte keine Änderung im Spektrum beobachtet werden. Wellenlängen im Bereich von 400 – 650 nm wurden verwendet, sowie verschiedene experimentelle Bedingungen (unterschiedliche Dauer der Einleitung von Heliumgas, Bestrahlungsdauer) getestet. Es konnte keine Bildung von *Z*-Isomer im He-IRPD Spektrum beobachtet werden. Möglicherweise war die Laserleistung zu gering um das *E*-Isomer anzuregen. Bei Bestrahlung mit einer LED mit einer Wellenlänge von 462 nm (1,1 W Leistung) konnte ebenso keine *E/Z*-Isomerisierung erreicht werden.

11.5 Diskussion

Das Ion *Z*-**28** konnte erfolgreich in der Gasphase isomerisiert werden. Bei der Isomerisierung von *E*-**28** im visPD Spektrum ist sichtbar, dass nur eine geringe Anzahl an Ionen des *E*-Isomers zum Produkt isomerisiert worden waren. Die Anzahl an gebildeten *Z*-Ionen ist zu gering, um diese im He-IRPD Spektrum detektieren zu können. Mehrere Erklärungsansätze sind möglich, warum die *E/Z*-Isomerisierung in der Gasphase unterdrückt wird.

Das Molekül könnte durch Fluoreszenz in den Grundzustand gelangen und nicht isomerisieren. Jedoch hat HTI *Z*-**28** in Methanol eine Fluoreszenzquantenausbeute von $1,1\% \pm 0,16\%$. Die Fluoreszenzquantenausbeute vom *E*-Isomer ist noch geringer, wie in Abbildung 74 gezeigt wurde. Daher ist eine Fluoreszenz des *E*-Isomers in der Gasphase eher unwahrscheinlich. Auch könnte ein T_0

Zustand dem S_1 Zustand vom *E*-Isomer energetisch sehr ähnlich sein und somit eine Phosphoreszenz zurück in den Grundzustand ermöglichen. Die beobachtete Photodissoziation von einem Methylradikal könnte im T_0 Zustand geschehen. Jedoch wurde in Lösung keine Phosphoreszenz beobachtet. Die Rückreaktion der *E/Z*-Isomerisierung könnte mit geringen Isomerisierungsquantenausbeuten sehr ineffizient sein. Wie schon bekannt ist, führt eine fast barrierelose konische Durchschneidung die meisten Moleküle aus dem S_{1MinE} wieder zurück in den Grundzustand des *E*-Isomers (siehe Kapitel 2.1). Des Weiteren könnten in der Gasphase die Barrieren höher sein, sodass das *E*-Isomer diese bei 3 K nicht mehr überkommen kann. Dieses Verhalten wurde schon bei *trans*-Stilbenen gefunden.^[274] Auch bei TICT Studien zu 4-(Dialkylamino)stilbenen konnte gezeigt werden, dass die Reaktionswege im angeregten Zustand bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich sind.^[233] Zusätzliche Versuche der Isomerisierung in der Gasphase von *E*-**28** bei verschiedenen Temperaturen stehen noch aus. Der wahrscheinlichste Grund für die nicht erfolgreiche Isomerisierung des *E*-Isomers wird eine Kombination aus geringer Effizienz des Reaktionsweges und die Temperatur von 3 K, bei der das Experiment durchgeführt wurde, sein.

Bei Zugabe von Betain (*N,N,N*- Trimethylammonioacetat) zum HTI in Lösung werden während der Ionisation $[HTI \cdot Betain]^+$ Komplexe gebildet. Betain ist nicht kovalent an das HTI gebunden und bei visPD Experimenten wird der Verlust des Betains detektiert. Betain hat ein großes Dipolmoment und in Nachbarschaft zu HTI-Molekülen können aufgrund von diesen Wechselwirkungen eine polare Umgebung simuliert werden, die solchen in Lösungsmitteln ähneln.^[275] Auch bei diesem Experiment wurde keine Änderung der Absorption detektiert.

11.6 Zusammenfassung

In diesen durchgeführten Experimenten wurden *Z*- und *E*-Isomere vom geladenen HTI **28** in der Gasphase durch Photodissoziationsspektroskopie im sichtbaren und IR Bereich des elektromagnetischen Spektrums bei 3 K gemessen. Die *Z/E*-Isomerisierung kann bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, im Gegensatz zur *E/Z*-Isomerisierung. Bei Zugabe von Betain und somit unter ähnlichen Bedingungen wie in polaren Lösungsmitteln konnte keine *E/Z*-Isomerisierung festgestellt werden. Weitere temperaturabhängige Experimente müssen durchgeführt werden, um die Rolle der Energiebarrieren und Kinetiken bei der Isomerisierung zu klären.

12 Ausblick

Die Untersuchung der Effekte von donorsubstituierten Biphenylresten als Stilbenfragmente, wurde bis jetzt noch nicht durchgeführt. Durch ein größeres konjugiertes π -System könnten die Absorptionsspektren bathochrom verschoben werden. Untersuchungen zu hierbei auftretenden TICT-Zuständen wären ebenfalls von großem Interesse, siehe Arbeiten von Wang und Rück-Braun.^[276]

Wie hier gezeigt wurde, ist eine selektive Kontrolle der Bewegung innerhalb von HTIs möglich.^[4] Dabei können verdrehte HTIs (**Z-11** – **13**) mit einem starken Donor am Stilbenfragment einen verdrillten internen Ladungstransfer (TICT) in polaren Lösungsmitteln ausbilden. *Bis dato* konnte dieses Konzept nur auf HTIs mit einer Verdrehung zwischen Stilben- und Thioindigofragment übertragen werden. Der nächste Schritt wäre hier, ein planares Derivat zu synthetisieren, welches diesen TICT Zustand ausbilden kann. Ein weiteres Ziel ist es diese Bewegung durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Dazu muss die Barriere der Drehung so weit erhöht werden, dass diese Bewegung durch spektroskopische Möglichkeiten untersucht werden kann. Dies kann durch eine zusätzliche Substitution der Doppelbindung und durch die Oxidation des Schwefels ermöglicht werden, wie in Abbildung 77 gezeigt ist. Zudem wird trotzdem eine elektronenreichen Gruppe am Stilbenfragment benötigt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Ausbildung von neuen planaren TICT-Derivaten ist die gezielte Substitution von elektronendonierenden Gruppen oder Phenyl-Substituenten am Thioindigofragment, wie in Abbildung 77 dargestellt ist.

Des Weiteren ist immer noch unklar, ob auch *E*-Isomere einen TICT Zustand in polaren Lösungsmitteln populieren können. Die Messergebnisse lassen darauf schließen, dass besonders HTI **E-13** ein möglicher Kandidat hierfür ist. Das Schaltverhalten der *E/Z*-Isomerisierung nimmt in polaren Lösungsmitteln stark ab. Dazu stehen Versuche, vor allem aber die Messung von Isomerisierungsquantenausbeuten der *E/Z*-Isomerisierung noch aus.

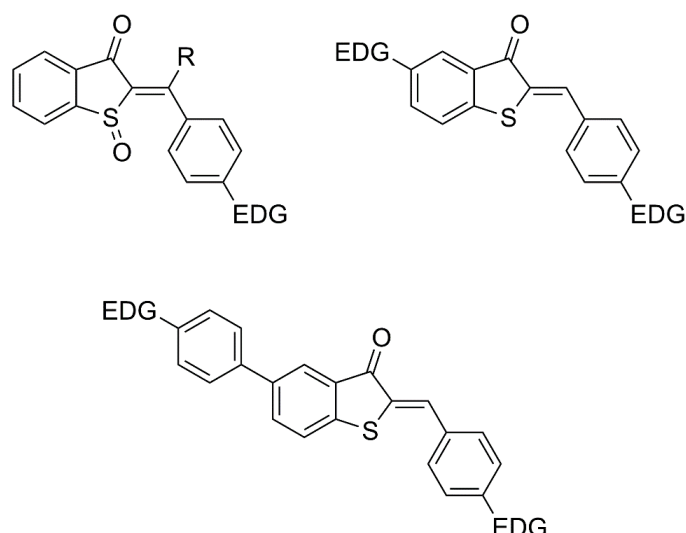


Abbildung 77: Mögliche planare Derivate, die einen TICT Zustand in polaren Lösungsmitteln ausbilden könnten. Vorherige Studien zeigten, dass elektronendonierende Gruppen (EDG) immer notwendig sind. Ein oxidiertes Schwefel sorgt für eine Verstärkung des Akzeptors des Thioindigofragments. Eine Alkylgruppe *R* an der Doppelbindung sorgt mit dem oxidierten Schwefel für eine höhere Rotationsbarriere und somit zu einer möglichen Beobachtung eines TICT Verhaltens durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

Die Ursache der langen Isomerisierungszeiten von HTI **Z-19** und **Z-26** sind bis jetzt immer noch nicht geklärt. Eine mögliche Planarisierung im angeregten Zustand könnte dieses Verhalten verursachen. Der Beweis dafür ist allerdings schwierig, da keine großen Stokes Verschiebungen beobachtet wurden, wie in der Literatur beschrieben wurde.^[114] Theoretische Berechnungen für den angeregten Zustand können dabei helfen.^[271] Auch könnten die Schwefel-Sauerstoff Interaktion durch Rechnungen bestätigt werden. Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten von HTI **Z-19** können entweder durch Lösungsmittelpolarität oder –viskosität verursacht werden. Auch hierzu müssen weitere Versuche durchgeführt werden. Die Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten von HTI **Z-26** sind nötig, um zu überprüfen ob hier auch ein planarer angeregter Zustand vorliegen könnte.

Teil B – Anwendungen zur lichtgesteuerten molekularen Erkennung

13 Einleitung

13.1 Supramolekulare Chemie

Die Supramolekulare Chemie beschäftigt sich mit der Interaktion und Assoziation von Molekülen, Molekularer Erkennung, Selbstassemblierungsphänomenen und der Wirt-Gast-Chemie. Dieses Teilgebiet der Chemie ist eine junge Disziplin, die erst seit den 1960er Jahren an Popularität gewann. *N. F. Curtis* synthetisierte 1960 als Erster einen Makrozyklus, der Metallionen binden kann (Abbildung 78).^[277] Weitere Makrozyklen wurden von *Daryle H. Busch* und *E.-G. Jäger* synthetisiert, deren Strukturen aus mehreren Schiff'schen Basen aufgebaut sind und Metallionen komplexieren können (Abbildung 78).^[278-279] Die ersten Kronenether wurden 1967 von *Charles Pederson* synthetisiert. Diese können durch die negativ polarisierten Sauerstoffatome verschiedene Kationen binden. In Abbildung 78 ist Dibenzo-[18]-Krone-6 dargestellt, ein guter Ligand für Kaliumionen. Die Ringgröße kann vom 12-gliedrigen Makrozyklus bis zu [33]-Krone-11 variieren. Dadurch können verschiedene Metallionen gebunden werden, wie die Kationen der Hauptgruppen 1, 2 und 3 sowie Molekülionen, wie zum Beispiel NH_4^+ .^[280] Vorteil der Kronenether ist ihre gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, zusammen mit dem sonst üblicherweise unlöslichen Kation.

Jean-Marie Lehn synthetisierte 1969 zum ersten Mal Kryptanden (Abbildung 78).^[281] Dieser polyzyklische Makrozyklus ist eine Weiterentwicklung der Kronenether und weist Stickstoffsubstituenten auf, wodurch zusätzliche Funktionalität geschaffen wurde. Kationen der Hauptgruppe 1 und 2 können durch Kryptanden mit höheren Bindungskonstanten gebunden werden.^[280] *Donald J. Cram* entwickelte Sphäranden (Abbildung 78), deren zyklisch angeordnete *m*-Phenyleneinheiten eine Bindungsstelle für Kationen bilden.^[282] *Cram* definierte die Präorganisation folgendermaßen: „funktionellen Gruppen wirken als Bindungsstellen oder als Katalysatorzentren zusammen und sind vor der Komplexbildung schon weitestgehend gruppiert und gerichtet“. ^[283] Sphäranden besitzen eine hohe Präorganisation, die Sauerstoffatome können sich ausschließlich oktaedrisch um den sphärischen Hohlraum anordnen. Daraus resultieren hohe Bindungskonstanten mit Kationen.

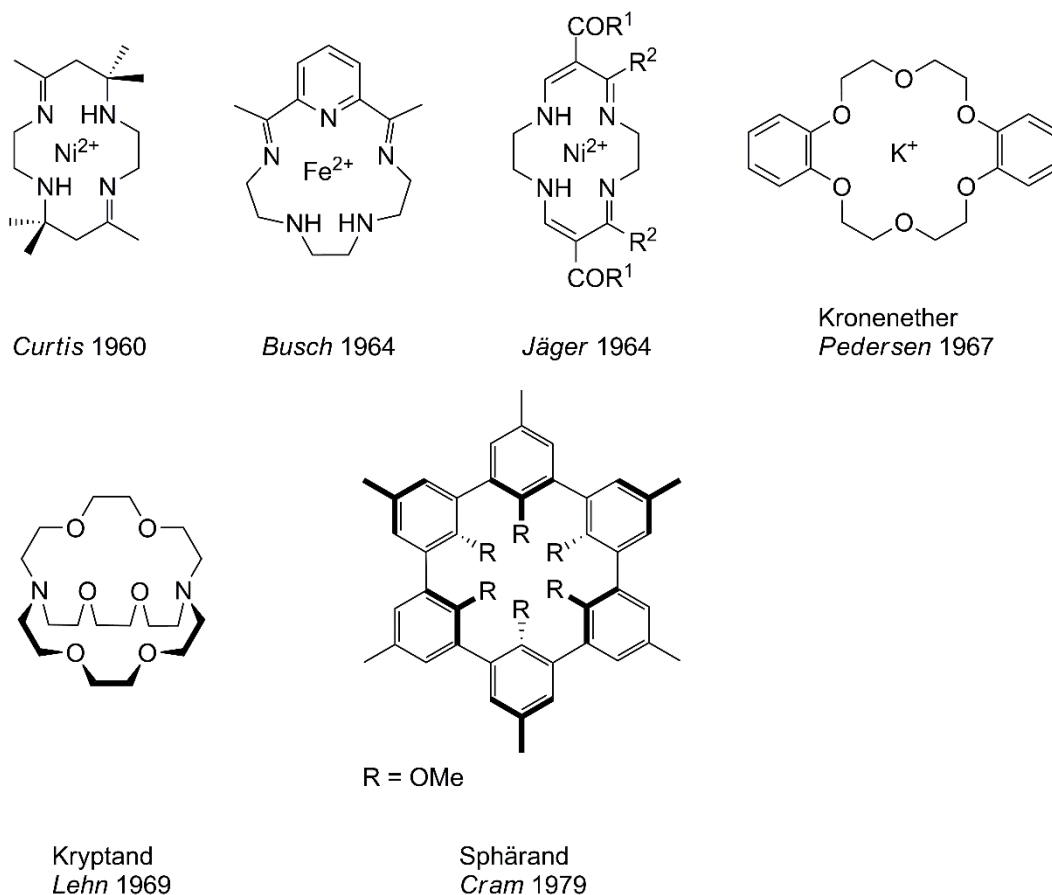
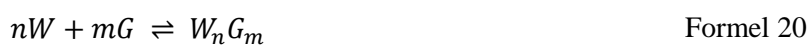


Abbildung 78: Erste synthetisierte Makrozyklen. Die Makrozyklen von Curtis,^[277] Busch^[278-279] und Jäger^[279] beruhen auf Schiff'schen Basen als Strukturelement. Kronenether von Pedersen,^[284] Kryptanden von Lehn^[281] und Sphäranden von Cram^[282] sind weitere Makrozyklen mit höheren Bindungskonstanten.

Charles Pedersen, Jean- Marie Lehn und Donald J. Cram erhielten 1987 den Nobelpreis für Chemie „für ihre Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wechselwirkung von hoher Selektivität“.^[285]

Alle hier vorgestellten Makrozyklen besitzen unterschiedliche Bindungskonstanten. Die thermodynamische Stabilität von Wirt (W)-Gast (G)-Systemen (WG), oder wie hier Metall-Makrozyklus-Systemen, mit den Stöchiometrikoeffizienten n und m in einem bestimmten Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur wird durch die Bindungskonstante K_a definiert. Für diese supramolekularen Komplexe gilt eine Gleichgewichtsreaktion wie in Formel 20 gezeigt ist:



Gemäß des Massenwirkungsgesetzes kann die Bindungskonstante K_a folgendermaßen ausgedrückt werden (Formel 21):

$$K_a = \frac{[WG]}{[W][G]} \quad \text{Formel 21}$$

Die Bindungskonstante K_a ist mit der freien Bindungsenthalpie ΔG° verknüpft (Formel 22),

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_a \quad \text{Formel 22}$$

wobei R der idealen Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und T der Temperatur in Kelvin entspricht. In der *Gibbs-Helmholz*-Gleichung (Formel 23) wird der Zusammenhang mit der Entropie (ΔS°) und Enthalpie (ΔH°) beschrieben:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Formel 23}$$

13.1.1 Chelat-Effekt

Chelat-Komplexe besitzen einen oder mehrere mehrzählige Liganden, die mit mindestens zwei Koordinationsstellen an einem Zentralatom koordiniert sind. Diese Komplexe sind allgemein stabiler und besitzen höhere Bindungskonstanten als offenkettige Komplexe. In Abbildung 79 sind zwei Komplexe gezeigt, die sich in der Struktur ähneln. Der Hexamminnickel(II)-Komplex besitzt nur einzählige Liganden, während der Tris(ethyldiamin)nickel(II)-Komplex drei zweizählige Ethyldiamin-Liganden enthält.

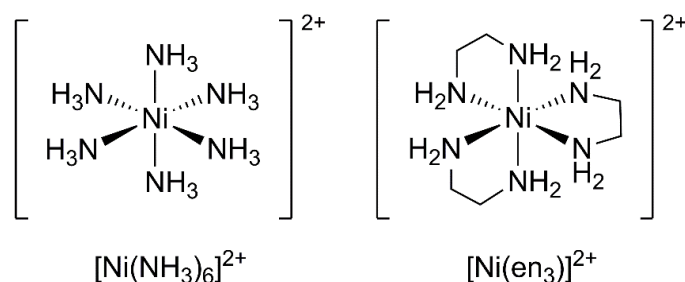
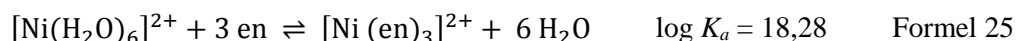
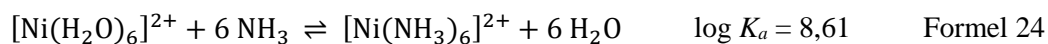


Abbildung 79: Hexamminnickel(II)- (links) und Tris(ethyldiamin)nickel(II)-Komplex (rechts) besitzen ähnliche Strukturen, unterscheiden sich aber stark in der Stabilität.

Beide Komplexe werden aus wässriger Nickel(II)-Lösung hergestellt, indem eine Ammoniak-Lösung oder Ethylendiamin zugegeben wird. In Formel 24 und Formel 25 sind die Gleichgewichte beider Strukturen unter Angabe der Gleichgewichtskonstante gezeigt.



Dabei ist Tris(ethylendiamin)nickel(II) etwa 10^{10} mal stabiler als der Hexamminnickel(II)-Komplex.^[286] Für eine höhere Bindungskonstante muss ΔG° negativer werden (Formel 22). Dies kann entweder durch einen geringeren (negativen) Enthalpiebeitrag oder durch einen höheren (positiveren) Entropiebeitrag umgesetzt werden. Im Falle des Hexamminnickel(II)-Komplexes bleibt die Summe der Liganden auf beiden Seiten des Gleichgewichts gleich, somit ist der Entropiebeitrag nahezu identisch. Im Falle des Tris(ethylendiamin)nickel(II)-Komplexes ersetzen drei Ethylendiamin-Liganden sechs Wasser-Liganden, die Entropie steigt hier, ΔG° sinkt. Auch die Enthalpie spielt hier eine Rolle. Die polaren Amin-Liganden sind im komplexierten Zustand räumlich voneinander getrennt und ordnen sich mit dem größtmöglichen Abstand zueinander an. Bei Ethylendiamin sind die koordinierenden Stickstoffatome kovalent über eine Ethylenbrücke miteinander verbunden ihre gegenseitige Abstoßung ist daher durch die Synthese schon zum Teil überwunden worden und damit kompensiert, die Koordination wird energetisch bevorzugt.

13.1.2 Makrozyklischer Effekt

In Abbildung 80 sind Beispiele für einen makrozyklischen und einen azyklischen Zinkkomplex gezeigt. Beide Komplexe besitzen vier Stickstoffatome, die Metalle chelatieren können. Der makrozyklische Aza-Komplex links in der Abbildung 80 ist ca. 10^4 mal stabiler als der rechte azyklische Aza-Komplex, verursacht durch den sogenannten makrozyklischen Effekt.^[287] Dieser Effekt erhöht die thermodynamische Stabilität von Makrozyklen verglichen mit dem azyklischen Analogon. Sowohl die Enthalpie als auch die Entropie tragen zur Stabilität bei. Makrozyklen sind in Lösung weniger solvatisiert als deren azyklische Derivate. Dadurch wird weniger Energie für die Desolvatation benötigt und somit ist die Koordination enthalpisch bevorzugt. Zudem weisen sie eine geringere Flexibilität auf, weshalb bei einer Komplexbildung eines Gastes verglichen mit den azyklischen Vertretern ein geringerer Anteil an Unordnung verloren geht. Mit anderen Worten ist die Koordination bei rigiden Zyklen auch entropisch sehr viel günstiger.

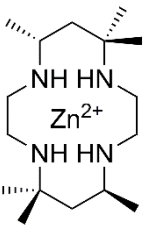
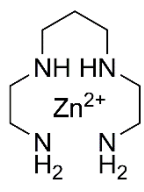
		
$\log K_a$	15,34	11,25
ΔH° (kcal·mol ⁻¹)	-14,8	-10,6
$-T \Delta S^\circ$ (kcal·mol ⁻¹)	-6,1	-4,7

Abbildung 80: Makrozyklischer und azyklischer Aza-Ligand und deren thermodynamische Parameter bei 298 K.^[287]

13.1.3 Präorganisation

Wie vorher bereits erwähnt, sind Moleküle dann präorganisiert, wenn vor der Komplexbildung die funktionellen Gruppen der Bindungsstelle schon weitestgehend gruppiert und ausgerichtet sind.^[283] In Abbildung 81 sind verschiedene supramolekulare Wirte gezeigt, die Kationen binden können. Vergleicht man die Bindungskonstanten dieser Moleküle mit den komplexierten Kationen (K^+ oder Li^+ beim Sphärand), werden die Bindungskonstanten K_a von links ($\log K_a = 2,3$) nach rechts ($\log K_a = 16$) größer. Dieser Trend kann allerdings nicht ausschließlich mit dem Chelat-Effekt und dem makrozyklischen Effekt erklärt werden - es muss stattdessen die gesamte Präorganisation des Wirtsmoleküls betrachtet werden. Die Präorganisation der Moleküle erhöht sich in Abbildung 81 mit der Pfeilrichtung von links nach rechts, ΔG° sinkt ab. Wenn im Allgemeinen ein Wirt zur Ausbildung einer Bindung eine Konformationsänderung ausführen muss, wie zum Beispiel Pentaethylenglycoldimethylether, steigt ΔG° und somit sinkt K_a . Die Präorganisation des Wirtes wird zudem durch die Solvatisierung verstärkt, da diese den ungebundenen Wirt auf Grund der größeren Oberfläche besser solvatisieren kann als den verhältnismäßig kleineren Gast.^[283]

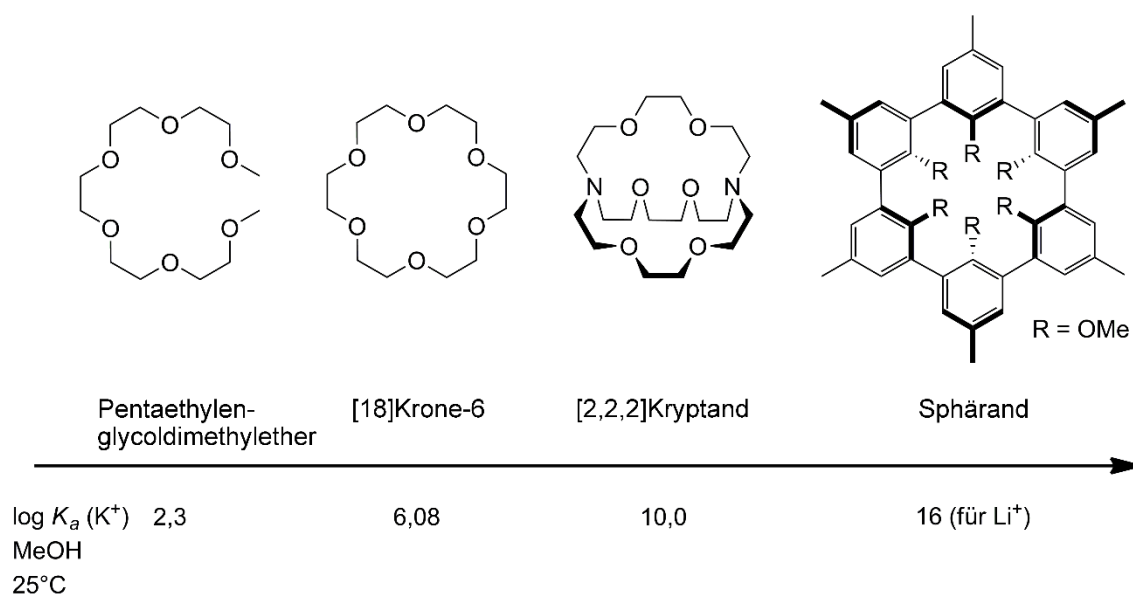


Abbildung 81: Durch zunehmende Präorganisation von Makrozyklen steigt die Bindungskonstante K_a . Für den Sphäranden (rechts gezeigt) ist der Hohlraum für die Bindung eines K^+ -Ions zu klein, daher wurde $\log K_a$ für Li^+ angegeben.^[287]

Der Kronenether in Abbildung 81 besitzt aufgrund des makrozyklischen Effekts eine höhere Bindungskonstante als Pentaethylenglycoldimethylether. Im Vergleich besitzen Kronenether und Sphärand beide die gleiche Anzahl an Koordinationsstellen, jedoch weist der Sphärand eine höhere Präorganisation auf und somit auch eine höhere Bindungskonstante. Bei der Bindung von Gästen durch den [2,2,2]Kryptand muss dieses Molekül eine Konformationsänderung verrichten und desolvatisieren, sodass die Bindungskonstante kleiner als bei dem Sphärand in Abbildung 81 ist. Der Sphärand muss bei einer Bindung keine Konformationsänderung ausführen. Der Energieverlust durch Desolvatation ist ebenfalls verhältnismäßig gering, da der sphärische Hohlraum nicht vom Lösungsmittel besetzt werden kann. Das Zusammenspiel dieser einzelnen Effekte bewirkt die im Vergleich zu den anderen gezeigten Verbindungen höchste Bindungskonstante für den Sphäranden.^[282]

13.1.4 Lösungsmittelleffekte

Allgemein hängt die Stabilität eines supramolekularen Komplexes von den vorhandenen Wechselwirkungen und Lösungsmittelleffekten ab. Viele Bindungsprozesse sind enthalpisch begünstigt (energetisch bevorzugte Interaktionen zwischen Wirt und Gast), jedoch entropisch benachteiligt (Verlust von Freiheitsgraden durch die Koordination des Gastes).^[286] Eine wichtige Rolle für die Bildung von Komplexen, spielt das Lösungsmittel. Es solvatisiert den Wirt, den Gast und das Wirt-Gast-System. Weist das Lösungsmittel eine starke Interaktion mit sich selber auf, hat es zudem einen starken Effekt auf das Wirt-Gast-Gleichgewicht (Formel 26).^[286]

$$W_{Sol} + G_{Sol} \rightleftharpoons WG_{Sol} + Sol \cdot Sol$$

Formel 26

Bei der Desolvatisierung des Wirtes, Gastes und des Wirt-Gast-Systems wird die Solvathülle aufgebrochen. Energie wird dazu benötigt um die Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle aufzubrechen, was enthalpisch benachteiligt ist. Das Aufbrechen der Solvathülle begünstigt dagegen die Entropie, da durch die frei werdenden Lösungsmittelmoleküle die Unordnung des Lösungsmittels erhöht wird. Bei der Ausbildung eines Wirt-Gast-Systems werden die Lösungsmittelmoleküle reorganisiert und gegebenenfalls erhöht sich dadurch die Entropie im Gesamtsystem. Der entropische Beitrag einer Komplexbildung kann dadurch sogar positive Enthalpieänderungen überkompensieren und somit die Ausbildung eines Wirt-Gast-Systems ermöglichen. Es existiert aber auch der umgekehrte Fall: eine Entropieabnahme bei Bindung, die durch negative Enthalpieänderungen aufgewogen wird. Wegen dieser unterschiedlichen Möglichkeiten ist es wichtig die Enthalpie- und Entropiebeiträge einer supramolekularen Assemblierung genau zu kennen. Dann kann abgeschätzt werden welcher Einfluss hauptverantwortlich für die Bindung ist und welche Faktoren diese besonders beeinflussen.

Bei Komplexierungen hydrophober Verbindungen in Wasser ist der klassische hydrophobe Effekt hauptverantwortlich für hohe Bindungskonstanten.^[288] Dieser Effekt beruht auf der speziellen Wechselwirkung von unpolaren Molekülen in wässrigen Lösungen untereinander und mit Wasser selbst. Die Wassermoleküle bilden eine hydrophobe Kavität um die unpolare Oberfläche der einzelnen Wirts- und Gastmoleküle. Bei Komplexierung werden Wassermoleküle frei und sind ungeordneter, wodurch sich die Entropie erhöht.

Bei elektrostatischen Interaktionen spielen die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel eine wichtige Rolle für die Kontrolle der Bindungsstärke. Die Dielektrizitätskonstante kann als Maß für das Dipolmoment des Lösungsmittels verwendet werden. Lösungsmittel mit hohen Dipolmomenten interagieren effektiv mit einer geladenen Spezies, indem sie diese abschirmen und somit die Interaktionen der geladenen Moleküle untereinander vermindern. So wird die Wechselwirkung von Ionen miteinander in Lösungsmitteln mit hoher Polarität geschwächt und der Enthalpiegewinn bei Bindung verringert.

13.1.5 Nichtkovalente Wechselwirkungen

In der supramolekularen Chemie ist die Kombination einer Mehrzahl an nichtkovalenten Wechselwirkungen verantwortlich für die selektive Bindung eines Gastes.^[286] Durch Ausbildung von mehreren schwachen Bindungen können stabile Wirt-Gast Komplexe erzeugt werden.^[287]

Der Begriff nichtkovalente Wechselwirkung ist ein übergeordneter Ausdruck für viele diverse Wechselwirkungen, Ion-Ion-, Ion-Dipol-, Dipol-Dipol-, polare aromatische, Kation- π - und van-der-

Waals-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 82). Die Bindungsstärken variieren von wenigen $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen, bis zu $80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch Ion-Ion-Wechselwirkungen.^[287] Im Vergleich dazu kann die Bindungsenergie einer kovalenten Bindung zwischen $24 - 225 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen.^[286]

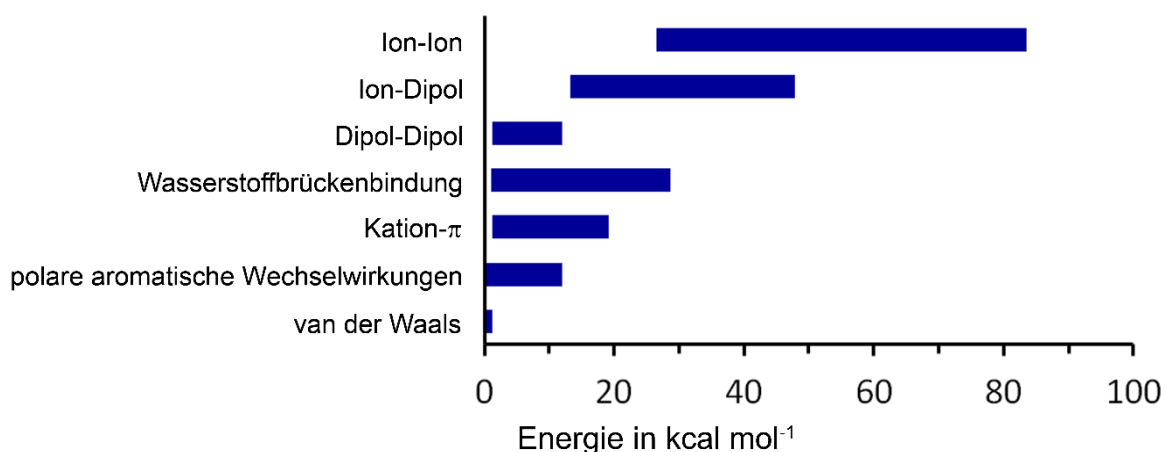


Abbildung 82: Vergleich der Bindungsstärke für verschiedene nichtkovalente Wechselwirkungen.^[287]

Ion-Ion-Wechselwirkungen, wie sie zum Beispiel in NaCl vorkommen, sind die stärksten nichtkovalenten Wechselwirkungen. Sie beruhen auf Coulomb-Kräften zwischen zwei geladenen Teilchen. Die entsprechenden Bindungsenergien liegen im Bereich einer kovalenten Bindung. Ion-Dipol-Wechselwirkungen sind dagegen schwächer. Diese Wechselwirkungen treten bei der Bindung von Ionen mit polaren Molekülen auf, wie zum Beispiel bei der Komplexbildung eines Natriumions durch Kronenether. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beruhen ebenfalls auf Coulomb-Wechselwirkungen und treten zwischen Molekülen auf, die aufgrund von permanenten Dipolmomenten polarisierte Bindungen besitzen. Die Stärke der Wechselwirkung ist stark abhängig von der Anordnung der Moleküle zueinander.^[287]

Wasserstoffbrückenbindungen sind ein Sonderfall der elektrostatischen Wechselwirkungen, bei denen ein Wasserstoffatom, mit einem benachbarten Dipol, einem Molekül oder einer funktionellen Gruppe wechselwirkt.^[287] Dabei ist ein Wasserstoffbrückendonator (D) - ein kovalent gebundenes Proton - und ein Wasserstoffbrückenakzeptor (A) - oft die Elektronendichte eines freien Elektronenpaares - an der Wechselwirkung beteiligt. Die Wasserstoffbrücke ist umso stärker, umso elektronegativer der kovalente Bindungspartner des Protons (Donor D) ist. Elektronendichte an Atomen mit hoher Elektronegativität sind schlechte Akzeptoren, da diese trotz ihrer hohen negativen Partialladung die Elektronendichte nicht teilen. Heteroatome höherer Periode können aufgrund der diffusen

Elektronenhülle ebenfalls nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Durch sekundäre Wechselwirkungen zwischen benachbarten Donoren und Akzeptoren können weitere attraktive oder repulsive Wechselwirkungen ausgebildet werden.^[289] Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen hängt von der Direktionalität ab, so sind lineare Wasserstoffbrücken ($14 - 14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) stabiler als gewinkelte ($<29 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).^[289] In der supramolekularen Chemie sind diese Wechselwirkungen aufgrund ihrer Stärke und Richtungsabhängigkeit am wichtigsten.

Kation- π -Wechselwirkungen sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Kationen und der Elektronendichte von π -Systemen.^[290-291] Aromatische Verbindungen, wie zum Beispiel Benzol, besitzen ein permanentes Quadrupolmoment, welches ein partiell positives σ -Gerüst und ein partiell negativ geladenes π -System ober- und unterhalb der Ringebene besitzt.^[292] Kationen können somit mit der Fläche von aromatischen Systemen wechselwirken und befinden sich daher bevorzugt zentral über dem aromatischen System.^[291] Diese Wechselwirkungen spielen besonders bei Rotaxanen^[293] und Catenanen^[294] eine wichtige Rolle.

In den letzten Jahren wurden Anion- π -Wechselwirkungen als nichtkovalente Bindungen untersucht. Deren Existenz war lange Zeit Inhalt heftiger Debatten.^[295-296] Starke Anion- π -Wechselwirkungen treten bei Aromaten auf, welche ein komplementäres Quadrupolmoment im Vergleich zu Benzol aufweisen, das heißt ein negatives σ -Gerüst und ein partiell positiv geladenes π -System. Zudem sollten die aromatischen Systeme eine hohe Polarisierbarkeit besitzen. Hexafluorbenzol besitzt beide Eigenschaften und kann mit verschiedenen Anionen Wechselwirkungen ausbilden. Die Stärke dieser wurde bisher nur über theoretische Berechnungen und Kristallstrukturen bestimmt.^[295] Die Energien der Bindungsstärken liegen demnach im Bereich von $12 - 35 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[295] Besonders wichtig ist diese Wechselwirkung bei Anionenrezeptoren und -kanälen.^[297-298]

Zwischen aromatischen Ringsystemen können schwache elektrostatische Wechselwirkungen auftreten. Dabei können sich die aromatischen Ringe versetzt, gestapelt oder auch T-förmige anordnen (Abbildung 83). Oft sind auch polare aromatische Wechselwirkungen zwischen einem elektronenreichen und einem elektronenarmen Aromaten zu beobachten. Eine parallele Stapelung von Benzol ist aufgrund von abstoßenden Wechselwirkungen nicht gut möglich. Zwischen dem elektronenreichen Benzol und elektronenarmen Hexafluorbenzol kann solche eine Wechselwirkung allerdings auftreten.^[299] Der Abstand zwischen zwei Aromaten beträgt dabei ca. $3,5 \text{ \AA}$.^[299]

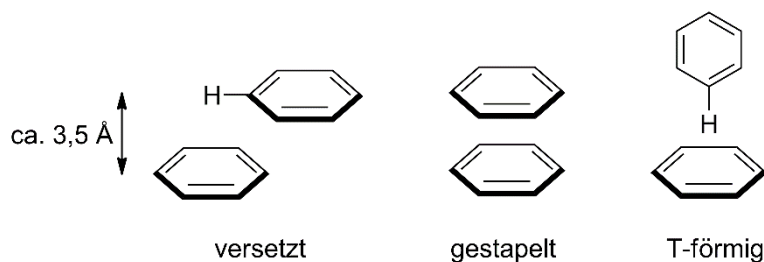


Abbildung 83: Möglichen Anordnungen von Aromaten bei π - π -Wechselwirkungen.

Die Stärke der aromatischen Wechselwirkung hängt vom Lösungsmittel ab. Wenn Lösungsmittelmoleküle untereinander stark miteinander agieren, entsteht eine starke Komplexion des Wirt-Gast-Systems, da das Reaktionsgleichgewicht auf diese Seite verschoben ist (siehe Formel 26).^[286] Wenn das Lösungsmittel eine hohe Polarisierbarkeit besitzt, kann das Lösungsmittel gut mit den nicht komplexierten Wirt- und Gast-Molekülen interagieren.^[286] In Wasser dagegen steigt die Bindungsstärke aufgrund des hydrophoben Effekts.^[300] Der oft synonym zu aromatischen Wechselwirkungen gebrauchte Begriff der π - π Wechselwirkung wird sehr häufig in einem falschen Zusammenhang genannt. Nach theoretischen Berechnungen von *Stefan Grimme* kann erst bei Systemen ab zehn Kohlenstoffatomen von einer π - π Wechselwirkung gesprochen werden.^[301] Wechselwirkungen zwischen Aromaten werden daher aromatische oder polare aromatische Wechselwirkungen genannt, diese Begriffe beschreiben genauer die Art der Wechselwirkung.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind sehr schwache elektrostatische Wechselwirkungen, die Bindungsstärke liegt bei $<1,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[287] Befindet sich ein Molekül in unmittelbarer räumlicher Nähe eines weiteren Moleküls, wird auf im Nachbarmolekül ein Dipol induziert und es kommt zu einer Anziehung durch die komplementären kurzlebigen Dipole. Aufgrund dessen ist die Reichweite dieser Wechselwirkung sehr gering. Die Energie fällt mit einer r^6 -Abhängigkeit mit dem Radius.^[287] Obwohl es sich um schwache elektrostatische Wechselwirkungen handelt, spielen Van-der-Waals-Wechselwirkungen durch ihre Omnipräsenz und Additivität in der supramolekularen Chemie eine Hauptrolle.

13.2 Molekulare Pinzetten

Donald J. Cram definierte den Wirt-Gast-Komplex als einen strukturierten Komplex, der aus mindestens einem Wirt und einem Gast besteht.^[302] Wirt-Gast-Komplexe sind in der supramolekularen Chemie aufgrund ihrer guten Selektivität, hohen Effizienz und ihrer Fähigkeit, spezifische Prozesse als Antwort auf externe Reize durchzuführen, sehr wichtig. Viele dieser Systemen wurden genutzt, um supramolekulare Polymere,^[303] molekulare Maschinen^[304-305] und molekulare Pinzetten^[306-312] herzustellen. Der bindende Gast kann dabei ein organisches Molekül, Ion, Metall oder Metall-Ion sein.

Die Strukturen werden durch nichtkovalente Bindungen zwischen Wirt und Gast ausgebildet, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräfte, aromatische Wechselwirkungen oder elektrostatische Interaktionen.^[313]

Molekulare Pinzetten wurden erstmals von *Whitlock* 1978 publiziert.^[314] Dieses neue Feld eröffnete neue Möglichkeiten für die molekulare Erkennung, biomimetische Chemie und auf dem Gebiet der Nanomaschinen.^[315] Molekulare Pinzetten sind vergleichsweise einfache Formen eines Rezeptors. Allgemein bestehen sie aus zwei Bindungseinheiten, die durch ein bestimmtes Strukturelement kovalent miteinander verbunden sind. Dabei unterscheiden sich verschiedene Arten: flexible und starre Pinzetten sowie Pinzetten, die durch einen externen Stimulus, wie Licht, Veränderung des pH-Wertes oder elektrochemisch in den bindenden oder nichtbindenden Zustand gelangen (Abbildung 84). Der Einsatz von Licht hat, wie schon im Kapitel 1.4 beschrieben, entscheidende Vorteile: es ist eine saubere Energiequelle, die einfach reguliert werden kann und zudem räumlich und zeitlich eine hohe Auflösung besitzt. Im nachfolgenden Teil dieses Kapitels sollen ausgewählte Beispiele dieser Pinzetten vorgestellt werden. Weitere Übersichtsartikel geben einen ausführlicheren Einblick.^[313, 315-316]

Pinzetten können Gäste durch verschiedene nichtkovalente Wechselwirkungen (Kapitel 13.2) binden.^[286-287, 315, 317-318] Generell besitzen molekulare Pinzetten Bindungseinheiten, die größtenteils aus aromatischen Systemen bestehen. Die Verbindungseinheit verknüpft die Bindungselemente miteinander und kann flexibel oder starr sein oder aus einem Schaltelement bestehen. Zudem sollen die Verbindungseinheiten eine Selbstaggregation der aromatischen Bindungseinheiten vermeiden.^[287] Die Bindungseinheiten sollten räumlich voneinander getrennt sein, so dass eine Bindungskavität für die Gastaufnahme entsteht. Um eine Interkalation eines aromatischen Gastmoleküls in eine Pinzette zu ermöglichen sollten die beiden bindenden Aromaten im Optimalfall parallel zueinander stehen und einen Abstand von 7 Å aufweisen.^[316]

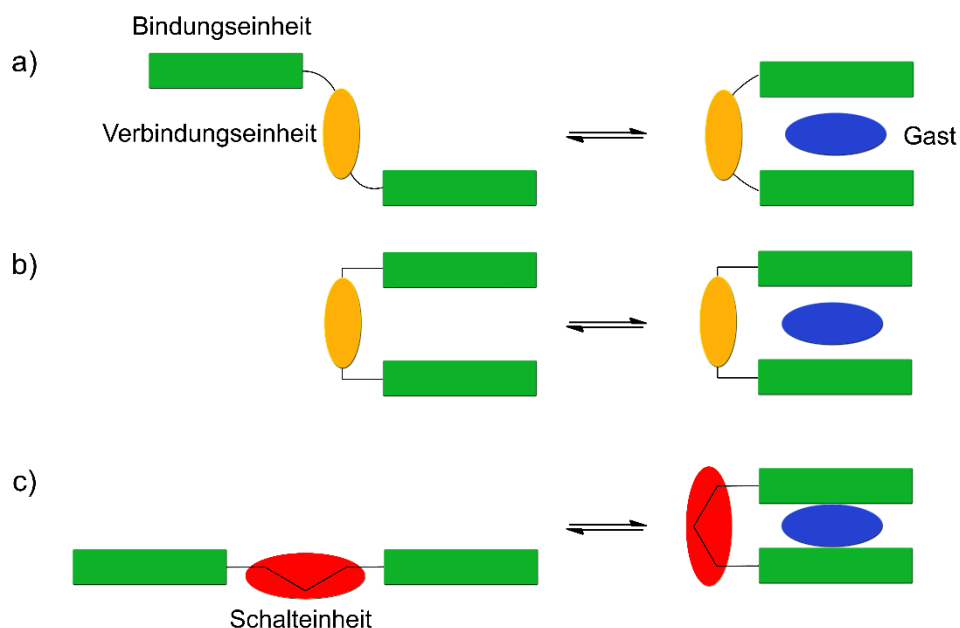


Abbildung 84: Schematisch sind hier die verschiedenen Arten eines Aufbaus von molekularen Pinzetten gezeigt. Generell besitzt eine Pinzette mindestens zwei Bindungseinheiten. (a) Eine flexible Pinzette, nach dem sogenannten *induced-fit*-Modell ist hier dargestellt. (b) Diese schematische Darstellung zeigt eine starre Pinzette nach dem *Schlüssel-Schloss* Prinzip. (c) Die Pinzette enthält eine Schalteinheit, die auf diverse externe Stimuli ansprechen kann und somit zu einer bindenden Pinzette reagiert.

Die ersten Beispiele synthetischer molekularer Pinzetten von *Chen* und *Whitlock* bestehen aus zwei Coffein Molekülen, die über Acetylen-Einheiten miteinander verbunden sind.^[314] Die Coffein Moleküle bilden die Bindungseinheiten mit einem Abstand von ca. 7 Å. Als Gast wurde Kalium-1,3-Dihydroxy-2-naphthoeat in einem Gemisch aus wässriger Pufferlösung und Dichlorethan mit einer Bindungskonstante K_a von $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ gebunden. Diese Pinzette ist ein Beispiel für ein *induced-fit*-Modell, bei der sich die Konformation des Wirtes so verändert, dass sich Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast ausbilden können.

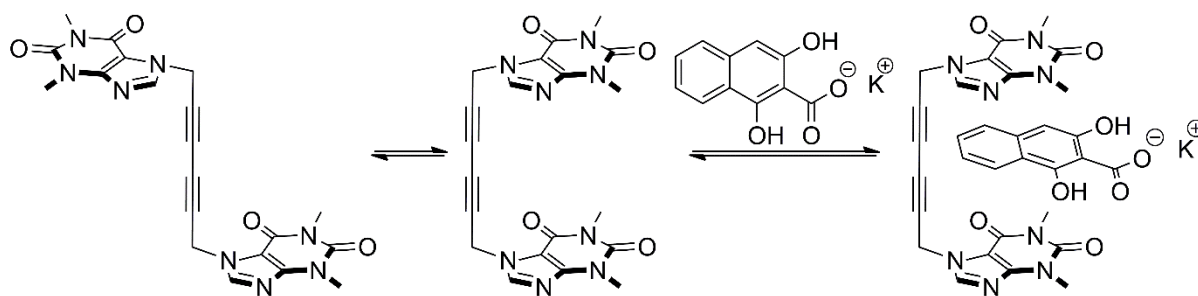


Abbildung 85: Das erste Beispiel für eine molekulare Pinzette von *Whitlock* kann Kalium-1,3-Dihydroxy-2-naphthoat mittels aromatischer und Ion-Dipol-Wechselwirkungen nur in der *Syn*-Konfiguration in wässrigen Pufferlösungen und Dichlorethan binden. Die Bindungskonstante K_a ist dabei mit einem Wert von $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr hoch.

Starre Pinzetten besitzen kaum oder keine Freiheitsgrade, die Bindungskavität ist komplementär zum Substrat, sodass es nur zu einer Bindung kommt, wenn diese elektronisch und sterisch zusammenpassen.^[315] Dies ist das sogenannte *Schlüssel-Schloss* Prinzip, benannt nach *Emil Fischer*.^[319] Das Prinzip ist vor allem aus der Biologie in Zusammenhang mit spezifischen Bindungen zwischen Enzym und Substrat bekannt. Die rigide, präorganisierte Form der starren Pinzetten minimiert die Entropieverluste während des Bindungsvorganges, wodurch die Bindungskonstante signifikant ansteigt. *Zimmerman et al.* synthetisierten die in Abbildung 86 gezeigten rigiden Pinzetten nach dem *Schlüssel-Schloss* Prinzip.^[320] Als Bindungseinheiten wurden elektronenreiche Anthracene im Abstand von 7 Å verwendet. Die Pinzette links in Abbildung 86 bildet mit 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon in CDCl_3 einen Komplex mit einer Bindungskonstante von $2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[312] Durch die Einführung einer Ethan-Brücke, wie in der mittleren Struktur in Abbildung 86 gezeigt ist, wird eine frei drehbare Einfachbindung eingeschränkt. Der Energiegewinn dadurch beträgt $0,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[321] Damit wird die Bindungskonstante um das 4-5fache höher.^[315] *Page* und *Jencks* bestimmten, dass der Verlust an Entropie durch die Einschränkung der Freiheitsgrade bei 298 K zwischen $0,6$ bis $1,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt.^[321]

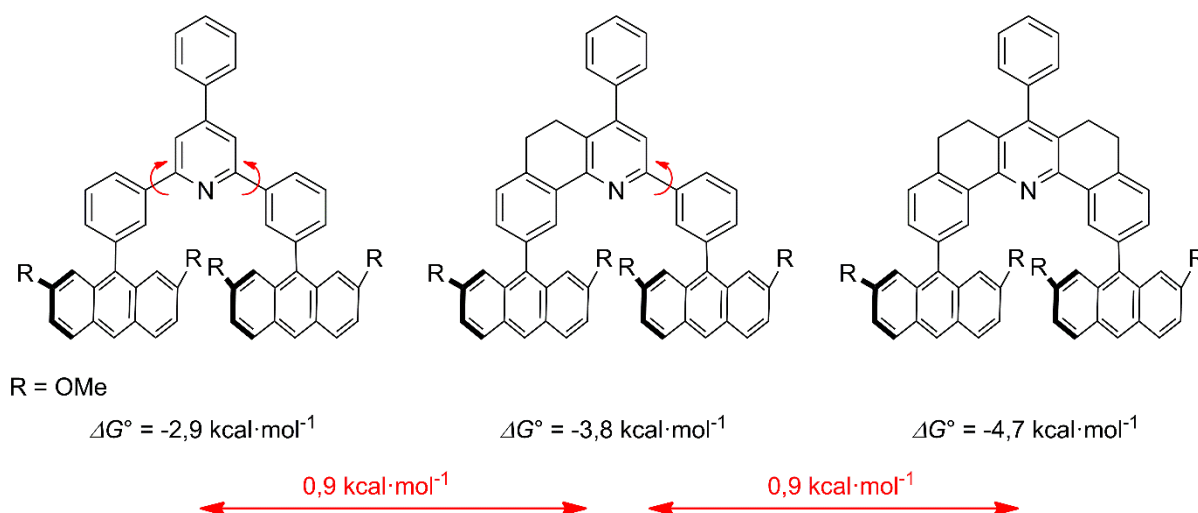


Abbildung 86: Durch die Einschränkung der Freiheitsgrade in dieser Pinzette wird ΔG° kleiner, somit wird eine bessere Bindung zwischen der Pinzette und dem Gast ermöglicht.

Sehr rigide molekulare Klammern und Pinzetten wurden durch die Arbeitsgruppen von Prof. Klärner und Prof. Schrader synthetisiert.^[306, 309, 322] Ein Beispiel ist in Abbildung 87 gezeigt. Durch zwei Phosphat-Reste können diese Moleküle in Wasser gelöst werden. Mit TCNB (Tetracyanobenzol) und TCNQ (Tetracyanoquinodimethan) und der Pinzette (R = H) wurden in CDCl₃ Bindungskonstanten von größer als 10⁵ L·mol⁻¹ gemessen. Ähnliche Pinzetten wurden bereits aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit in der Biologie eingesetzt. Die Pinzetten binden Amyloid Proteine, die sich an den Synapsen im Gehirn von Alzheimer-Patienten ablagern. Erste Versuche mit den molekularen Pinzetten von Klärner und Schrader zeigten bereits, dass die Ablagerungen durch hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen gebunden und somit wieder wasserlöslich gemacht werden können.^[323-324]

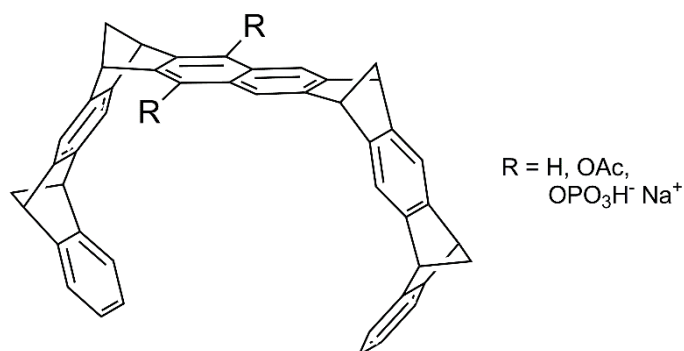


Abbildung 87: Molekulare Pinzette von Klärner und Schrader.^[322]

Schaltbare Pinzetten besitzen den Vorteil, dass die Konformation von einem bindenden in einen nichtbindenden Zustand, oder anders herum von einem nichtbindenden in einen bindenden Zustand, durch einen externen Stimulus gesteuert werden kann. Pinzetten, welche im thermodynamisch stabilsten Zustand sich in einer bindende Konformation befinden, werden als „*switch off*“-Pinzetten bezeichnet. Die sogenannten „*switch on*“-Pinzetten hingegen binden Moleküle in ihrem metastabilen Zustand.

In Abbildung 88a ist eine durch Ionen gesteuerte Pinzette von *Petitjean* und *Lehn* gezeigt.^[325] Diese Pinzette besteht aus einem zentralen Terpyridin und zwei terminalen Anthracenen, die parallel zueinander stehen. Die Pinzette besitzt zwei Konformationen, ein bindende und eine nicht bindende, die durch Zugabe von Kupfer(I)-Ionen ineinander überführt werden können. In dem bindenden Zustand bildete diese Pinzette mit TCNQ einen Komplex, die Bindungskonstante in CDCl_3 beträgt dabei $6200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Durch Zugabe von Kupfer(I)-Ionen werden diese durch das Terpyridin komplexiert und somit der Gast TCNQ freigesetzt. Eine reversible Reaktion ist nicht möglich.

Eine pH-abhängige Pinzette wurde von *Leblond et al.* publiziert.^[307] Das zentrale Bis(methoxyphenyl)pyridin ist mit zwei Naphthalenen kovalent verbunden (Abbildung 88b). Durch die Naphthalene können elektronenarme Gäste gebunden werden. Bei Zugabe von Protonen ändert sich die Geometrie, das Pyridin wird protoniert und die Methoxygruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Proton aus. Bei steigendem pH-Wert wird dieses Proton wieder freigesetzt. Solche Systeme sind für den Einsatz in *Drug-Delivery*-Systemen sehr interessant. Die Pinzette kann in der bindenden Konformation, Medikamente, wie zum Beispiel das Krebsmedikament Mitoxantron binden.^[326] Durch Zugabe von Protonen wird dieses freigesetzt. Zudem können durch die pH-Wert-Steuerung weitere Prozesse ausgelöst werden, wie zum Beispiel der Zerfall von Mizellen, welche Medikamente beinhalten können und diese somit freisetzen.^[327]

Iwamoto und *Fukazawa* synthetisierten eine Pinzette, deren endständigen Thiolgruppen durch Oxidation mit Iod und Pyridin in ein Dithiol überführt wurde.^[328] Dabei ändert sich die Konfiguration zu einer bindenden Pinzette. Die Reduktion wurde mit Tributylphosphin durchgeführt.

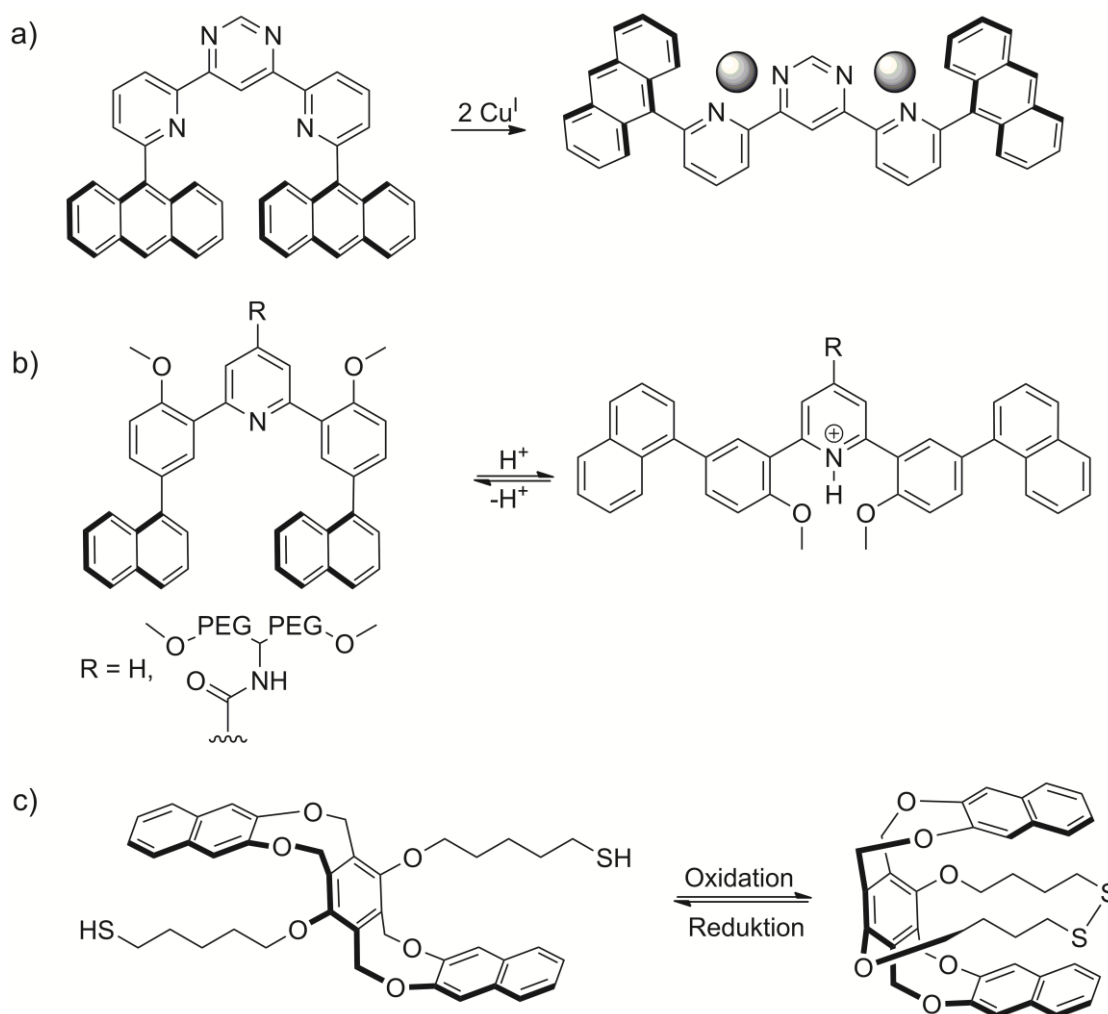


Abbildung 88: Verschiedene molekulare Pinzetten sind hier gezeigt, die durch verschiedene Reize die Bindungsaffinität ändern können. (a) *Lehn et al.* entwickelten diese Pinzette, bei der durch Zugabe von zwei Kupfer(I)-Ionen der Bindungsmodus verändert wurde.^[325] (b) Die Abbildung zeigt eine pH-Wert-abhängige Pinzette, entwickelt von *Leblond et al.*, die durch Protonierung am Stickstoff Gäste freisetzt. (c) *Iwamoto et al.* synthetisierten diese Pinzette, die durch einen elektrochemischen Stimulus von einem nichtbindenden in einen bindenden Zustand überführt wurde.^[328]

Zur externen Kontrolle der reversiblen Bildung von Wirt-Gast-Systemen allgemein wurden verschiedene Strategien mit Hilfe von Licht untersucht. Wie bereits erwähnt, ist Licht eine einfache Möglichkeit, die Kontrolle über die Ausbildung des Komplexes, aber auch über die Freilassung des Gastes zu erlangen. Einige solcher Komplexe, die mit Licht steuerbar sind, wurden bereits veröffentlicht. Dafür wurden verschiedene Photoschalter wie Stilbene,^[329] Azobenzole,^[310, 330] Diarylethene^[331-332] und Hemithioindigos^[333] verwendet. Zudem konnten lichtgesteuerte molekulare Motoren von *Feringa et al.* genutzt werden, um Anionen wie z.B. Phosphate zu binden (Abbildung 89c).^[334-335]

In Abbildung 89 sind einige Beispiele von lichtschtbaren molekularen Pinzetten dargestellt. *Fathalla et al.* veröffentlichten eine molekulare Pinzette, deren Bis(porphyrin)-Einheiten über Acetylene an einen Stilben-Photoschalter angebracht wurden (Abbildung 89a).^[329] Stilbene können genauso wie HTIs in *Z*- oder *E*-Konfiguration vorliegen und mit Licht ineinander überführt werden.^[336] Die Bis(porphyrin)-Einheiten im *Z*-Isomere banden die Fullerene (C_{60} : $2,9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, C_{70} : $8,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) mit einer vier- bis fünffach höheren Bindungskonstante als die *E*-Isomere. Eine *E/Z*-Rückisomerisierung mit Licht war nicht möglich, da sich die Absorptionsspektren der *Z*- und *E*-Isomere überlagerten. Auch ein möglicher Energietransfer vom Stilben auf die Porphyrin-Einheiten könnte eine effektive Isomerisierung verhindern.

Shinkai et al. veröffentlichten eine Pinzette, welche aus einer zentralen Azobenzol-Schalteinheit und zwei Kronenethern als Bindungseinheiten besteht (Abbildung 89b).^[337] In der *cis*-Konfiguration des Azobenzols befanden sich diese Kronenether-Einheiten in räumlicher Nähe, sodass diese ein großes Kation in einer Sandwich-artigen Geometrie binden konnten. In der *trans*-Konfiguration des Azobenzols war eine Bindung von Kationen nicht mehr möglich. Dieses Molekül kann zum Transport von Ionen benutzt werden. So wurde eine flüssige semipermeable Membran aus *o*-Dichlorobenzol zwischen zwei Wasserphasen in einem U-förmigen Glasrohr eingebracht, durch die der Azobenzol-Komplex mit gebundenem Kation diffundieren konnte, die in den getrennten wässrigen Lösungen vorhandenen Kationen allerdings nicht. Bei Bestrahlung mit Licht fand eine Isomerisierung des Azobenzols statt, wodurch die Kronenether-Einheiten in räumliche Nähe zueinander gebracht wurden und so ein Kaliumion gebunden werden konnte. Die Diffusion des Azobenzol-Komplexes mit gebundenem Ion durch die Membran ermöglichte es dann ein anfängliches Konzentrationsgefälle der Ionen zwischen den beiden wässrigen Phasen lichtgesteuert aufzuheben. Durch eine thermische Rückisomerisierung in Dunkelheit wurde der *trans*-Zustand des Azobenzols wieder erreicht und das Kaliumion entlassen. Dies ist eines der ersten Beispiele für lichtgesteuerten supramolekularen Transport.

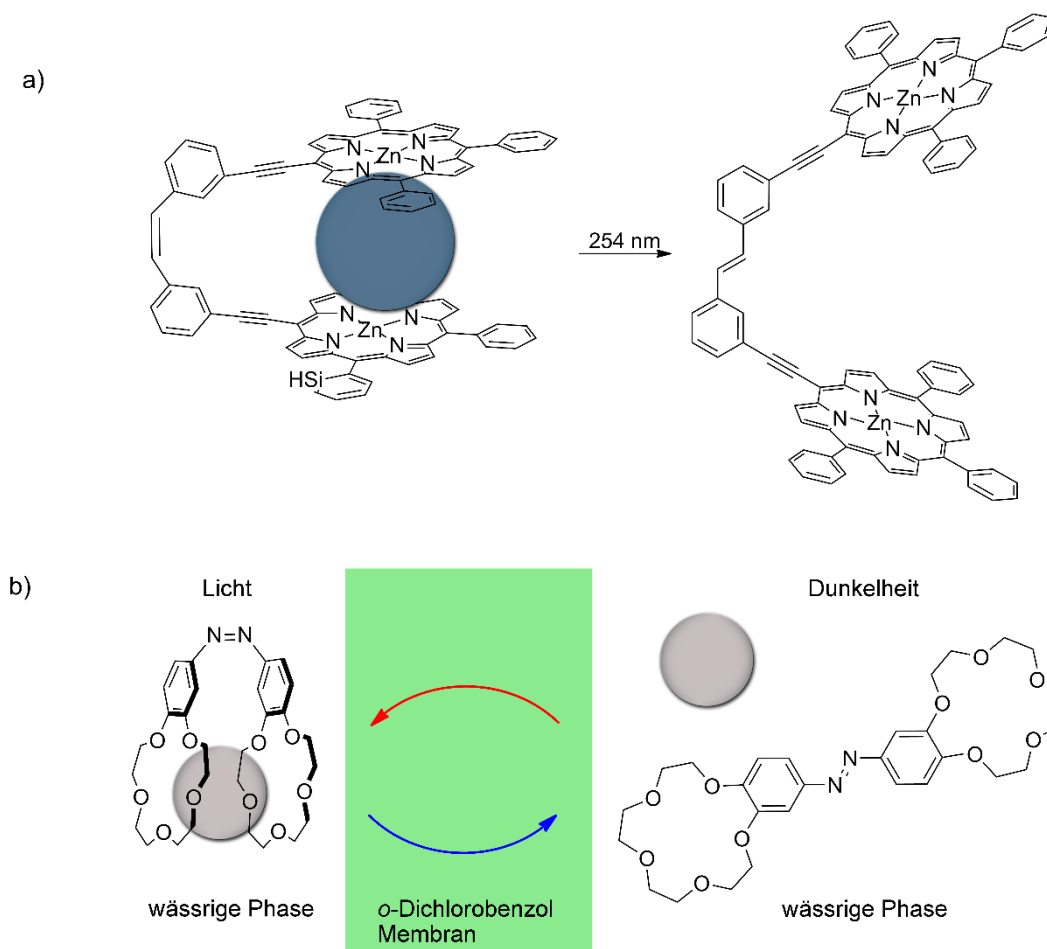


Abbildung 89: Verschiedene photoschaltbare molekulare Pinzetten in schematischer Darstellung. (a) Die Porphyrine können Fullerene C_{60} und C_{70} binden. (b) Als photoschaltbarer Ionentransporter kann das Azobenzol mit Kronenether-Substituenten verwendet werden, welches mit gebundenen K^+ -Kationen durch eine für nackte Kationen undurchlässige semipermeable Membran gelangt.

Feringa et al. verwendete einen lichtgetriebenen molekularen Motor, dessen endständige Ureagruppen Anionen komplexieren konnten (Abbildung 90a).^[335] Durch Bestrahlen mit Licht wurde ein instabiles *cis*-Isomer erhalten, welches in einem nachfolgenden thermischen Schritt zum stabilen *cis*-Isomer reagierte. Dieses konnte mit einem $H_2PO_4^-$ -Anion hohen Bindungskonstanten ($7,5 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) ausbilden, während das *trans*-Isomer um das ca. 10fache geringere Bindungskonstanten besaß. Die Aufnahme und Abgabe von $H_2PO_4^-$ -Anionen wurde durch mehrmaliges Hin- und Zurückschalten wiederholt.

Manuel Güntner und *Edgar Uhl* in der Arbeitsgruppe von *Henry Dube* gelang es, einen Bis-HTI basierten Rezeptor zu synthetisieren, welcher elektronenarme Gäste über polare aromatische Interaktionen binden konnte (Abbildung 90b).^[333] Das Bis-HTI besitzt zwei Thioindigo-Einheiten mit

zwei Stilbenfragmenten und elektronenreichen Gruppen an den terminal bindenden Einheiten. Durch die zwei Schalteinheiten kann dieses Bis-HTI in vier verschiedenen Isomeren vorliegen, *Z,Z*-, *E,Z*-, *Z,E*- und *E,E*-Konfiguration. In der Abbildung 89d sind die *Z,Z*- und *E,Z*-Konfigurationen gezeigt. Durch Bestrahlung mit 420 nm wurde der Bis-HTI hochselektiv ausschließlich in die *E,Z*-Konfiguration geschaltet. In dieser Konfiguration stehen die Stilbenfragmente parallel übereinander, sodass zwischen diesen elektronenarme Gäste interkalieren können. Die Bindungskonstante des Bis-HTI mit gebundenem 9-Dicyanomethylen-2,7-dinitrofluoren in Toluol betrug $240 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die *Z,Z*-Konfiguration wurde durch Erhitzen der Lösung unter gleichzeitiger Freigabe des Gastmoleküls erreicht.

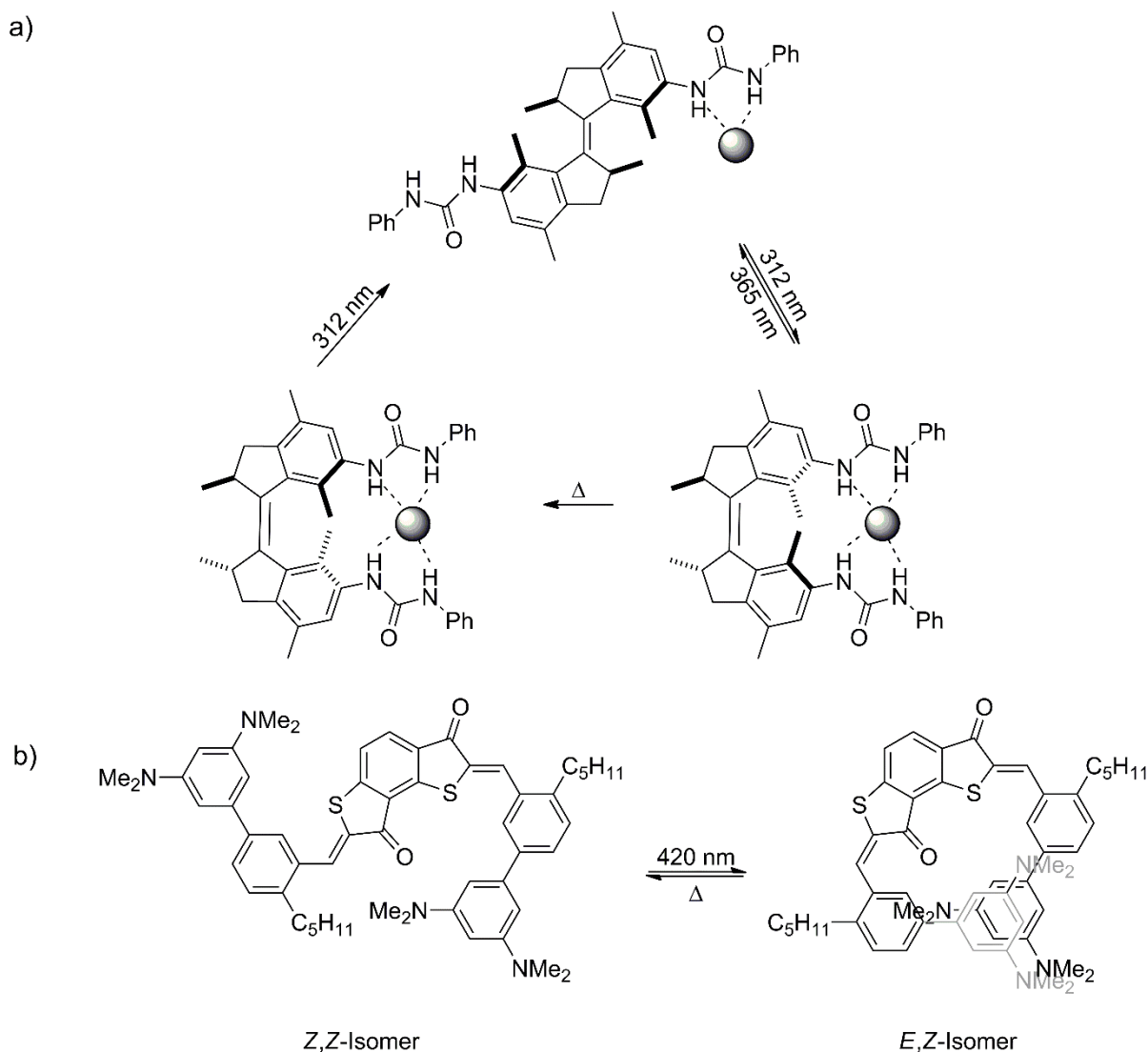


Abbildung 90: (a) Die Abbildung zeigt einen lichtgetriebenen molekularen Motor von *Feringa et al.*, welcher als Rezeptor für Anionen verwendet wird.^[334] (b) Bis-HTIs interkalieren elektronenarme Gäste, wie *Güntner et al.* zeigten.^[333]

Bis dato sind nur wenige chirale Pinzetten bekannt.^[338] In Abbildung 91 sind zwei Beispiele abgebildet. *Maitra et al.* synthetisierten die in Abbildung 91a gezeigte chirale Pinzette. Das Gerüst der Gallensäure wurde durch zwei Pyren-Einheiten modifiziert, wodurch elektronenarme aromatische Gäste, wie zum Beispiel Pikrinsäure ($K_a = 1250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ in CCl_4) oder Trinitrofluorenon ($K_a = 275 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ in CDCl_3) interkalieren können.

Des Weiteren zählen die sogenannten Kagan's-Ether zu den chiralen Pinzetten (Abbildung 91b).^[339-340] Diese Pinzetten können, wie nur wenige Pinzetten, chirale Gäste selektiv binden, die Bindung ist enantioselektiv. Durch chirale HPLC Säulen wurde eine *van't Hoff* Analyse durchgeführt. Dabei wurden Unterschiede zwischen der *R*- und *S*-Konfiguration der Pinzette in Bezug auf die Bindung des chiralen Säulenmaterials (*Whelk-O* chirale Säule) festgestellt.^[341] Die unterschiedliche Bindung zwischen *R*- und *S*-Konfiguration des Ethers und des chiralen Gastes ist enthalpischer Natur.

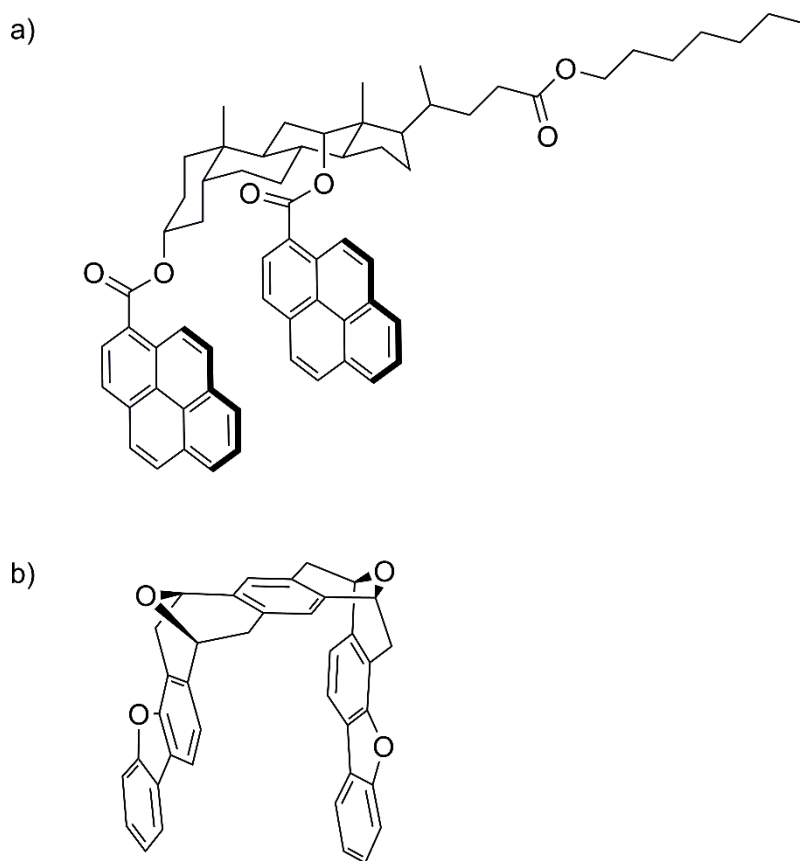


Abbildung 91: Nur wenige chirale Pinzetten sind bekannt. (a) Das System von *Maitra et al.* kann durch polare aromatische Wechselwirkungen elektronenarme Gäste binden.^[342] (b) Dieser Kaga's-Ether kann in der *R*- und *S*-Konfiguration chirale Gäste mit unterschiedlichen Bindungskonstanten binden.^[338]

14 Zielsetzung

In der Wirt-Gast Chemie spielen molekulare Pinzetten eine immer bedeutendere Rolle.^[313] In diesem Teil der Arbeit sollte eine photoschaltbare Pinzette synthetisiert werden, welche zwischen einem bindenden und nichtbindenden Zustand durch Licht geschaltet werden kann. Über elektronenreiche Bindungseinheiten sollen elektronenarme Gäste durch polare aromatische Wechselwirkungen gebunden werden. Solch eine Pinzette kann aus unterschiedlichen molekularen Einheiten bestehen wie in Abbildung 92 schematisch dargestellt ist. Zwei Bindungseinheiten sind über Verbindungselemente mit einem HTI verknüpft. Dabei sollte HTI als Schalteinheit fungieren.

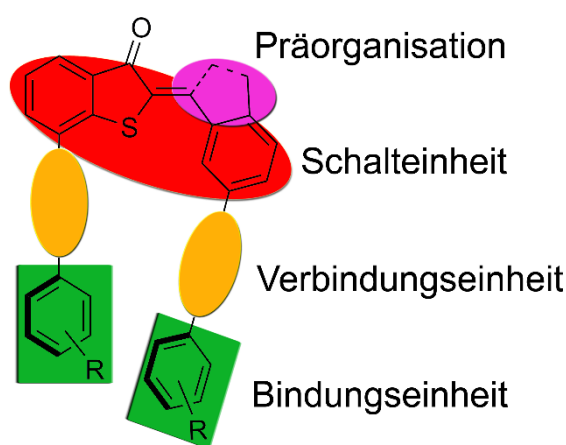


Abbildung 92: Schematischer Aufbau einer photoschaltbaren, molekularen Pinzette. Hier ist der bindende Zustand in der Z-Konfiguration gezeigt. An den Bindungseinheiten befinden sich elektronenreiche Reste ($R = \text{OMe}, \text{NMe}_2$).

Das Design einer Pinzette, mit ihren elektronenreichen Bindungseinheiten, hoher Präorganisation und möglichst starrer Geometrie ist für eine hohe Bindungskonstante von entscheidender Bedeutung. Eine hohe Präorganisation mit möglichst wenigen Freiheitsgraden führt zu einer Absenkung von ΔG° und somit zu einer höheren Bindungskonstante (siehe Kapitel 13.1). Durch die frei drehbare C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigo-Fragment kann das Z-Isomer in verschiedenen Konformeren vorliegen (Abbildung 93), von denen nur ein Konformer aufgrund der Geometrie Gäste binden kann. Durch sterisch anspruchsvolle Gruppen in *ortho*-Position soll das nichtbindende Konformer unterdrückt werden. Das unerwünschte Rotationsisomer, wie in Abbildung 93 rechts gezeigt ist, weist eine Alkoxygruppe in räumlicher Nähe des Schwefelatoms auf. Durch sterische Abstoßungen tritt hier eine Rotation um die Einfachbindung auf, welche die Konjugation des π -Systems mindert. Die Pinzette wird daher vor allem in der Vorzugskonformation, wie in Abbildung 93 links gezeigt ist, vorliegen. Ein ähnliches Prinzip wurde bereits im Teil A gezeigt, wo HTI Z-9 (*o,p*-OMe) in einer

ähnlichen Vorzugsgeometrie vorliegt, wie in der Abbildung 148 gezeigt wurde. Um die Präorganisation weiter zu erhöhen und gleichzeitig die freie Drehbarkeit der C–C-Einfachbindung einzuschränken, kann ein Indanon-basiertes HTI mit Ring-fusioniertem Stilbenteil verwendet werden.

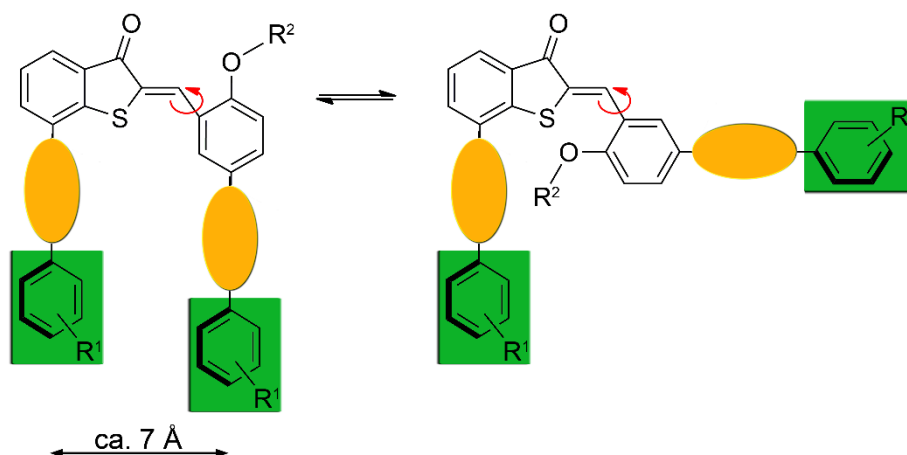


Abbildung 93: Die schematische Darstellung zeigt eine molekulare Pinzette und verdeutlicht die Bedeutung der Präorganisation. Beide Pinzetten liegen im Z-Isomer vor, jedoch kann durch die freie Drehbarkeit der C–C-Bindung eine nichtbindende Konformation vorliegen. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Alkoxygruppe in *ortho*-Position am Stilbenfragment wird das Molekül in der Vorzugskonformation (links) vorliegen.

Der ideale Abstand für polare aromatische Wechselwirkungen zwischen den interagierenden Aromatenflächen beträgt 7 Å, da dieser Wert dem Kompromiss aus elektrostatischer Repulsion der Orbitale und deren attraktiven Dispersionswechselwirkungen nahe kommt.^[299] Die elektronenreichen Bindungseinheiten der HTI Pinzette befinden sich ungefähr in dieser Entfernung voneinander und sollten sich daher eignen um elektronenarme Gäste binden zu können. Allerdings sind die Biphenyleinheiten ebenfalls über rotierbare Einfachbindungen an den HTI Grundkörper und untereinander verknüpft. Aufgrund günstiger Konjugation kann erwartet werden, dass sie sich nicht in einer plan-parallelen Konfiguration übereinander anordnen. Über die Einführung von zusätzlichen und räumlich anspruchsvollen Gruppen in den *ortho*-Positionen der Biphenyl-Verbindungseinheiten relativ zum HTI Grundkörper lassen sich die zugehörige Konjugation unterbinden und die beiden Bindungsfragmente (grün in Abbildung 93) plan-parallel zueinander aufstellen. Dies entspricht einer weiteren Möglichkeit für Präorganisation für HTI-Pinzetten der zweiten Generation.

Verschiedene Gastmoleküle müssen auf eine Interkalation mit der Pinzette getestet werden, dies kann durch ¹H-NMR Spektroskopie untersucht werden. Bei Zugabe des Gastes zu einer Lösung der Pinzette kann eine Signalverschiebung der bindenden Protonen bei einer Komplexbildung beobachtet werden.

Idealerweise wird ein unpolares Lösungsmittel verwendet, welches die polaren aromatischen Wechselwirkungen verstärkt. Nach der Etablierung einer Bindung muss die Bindungskonstante durch $^1\text{H-NMR}$ Titrationsexperimente bestimmt werden.^[343]

Die HTI Pinzette kann so designt werden, dass diese durch einen Lichtreiz von einem bindenden Zustand in einen nichtbindenden Zustand geschaltet werden kann, oder komplementär dazu, von einem nichtbindenden in einen bindenden Zustand. Die Pinzette wird als „*switch off*“ bezeichnet, wenn diese im thermodynamisch stabilen *Z*-Isomer einen Gast binden kann. Als „*switch on*“ wird die Pinzette bezeichnet, wenn im metastabilen *E*-Isomer ein Gaste gebunden werden kann. Die thermische Stabilität sollte dabei so hoch sein, dass der bindende oder nichtbindende Zustand ausreichend stabil ist und eine lange Halbwertszeit besitzt. Nach erfolgreicher Synthese und Bindung eines Gastes mit hohen Bindungskonstanten der „*switch-off*“ und „*switch-on*“ Pinzetten, kann getestet werden, ob ein Austausch des Gastes in Lösung zwischen beiden Pinzetten stattfinden kann. Bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge könnte eine Konformationsänderung beider Pinzetten gleichzeitig stattfinden, die Bindungsaffinitäten würden verändert werden. Bei einem antiorthogonalen System, kann ein und dasselbe Lichtsignal verwendet werden, um zwei unabhängige Prozesse in derselben Lösung ausführen zu können.

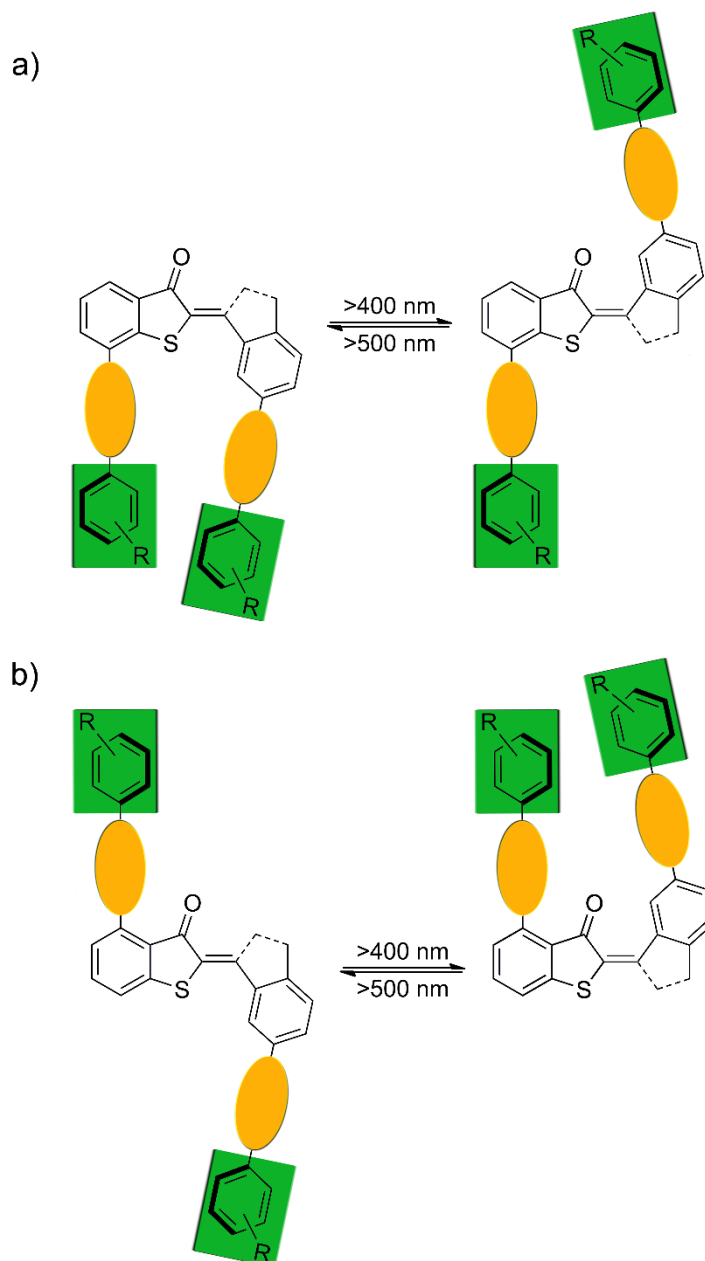
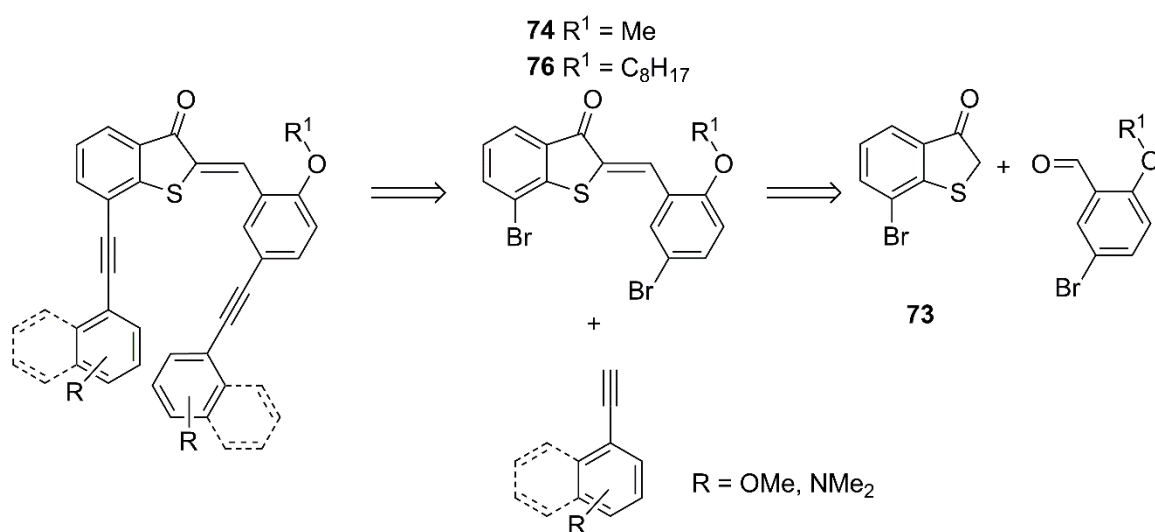


Abbildung 94: (a) zeigt die schematische Darstellung einer sogenannten „switch off“ HTI-Pinzette, die nur im thermodynamisch stabilen Z-Isomer Gäste binden kann. (b) zeigt dagegen die schematische Darstellung einer „switch on“ HTI Pinzette. Hier kann nur der metastabile Zustand, das E-Isomer Gäste binden.

15 Synthese

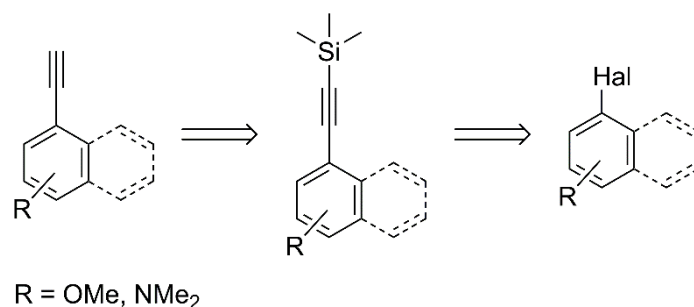
15.1 Retrosynthese

Die erste Generation von molekularen Pinzetten **63** – **66** sollen als Bindungseinheit substituierte Phenylethine oder Naphtylethine enthalten um elektronenarme Gäste binden zu können. Synthetisiert werden könnten diese Pinzetten durch eine *Sonogashira*-Kupplungen von Alkinen mit dem halogenierten HTI (Schema 30). Die Edukte könnten dabei weitere funktionelle Gruppen enthalten.^[344]



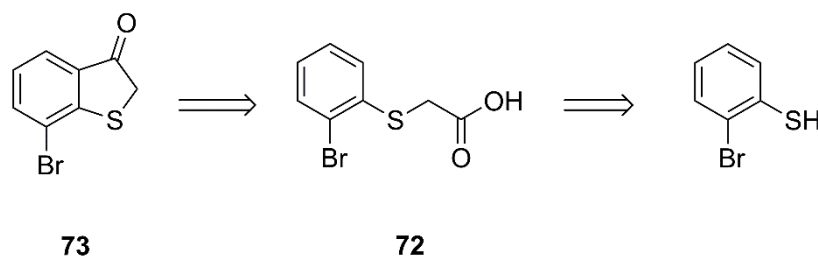
Schema 30: Retrosynthese der ersten Generation von molekularen Pinzetten.

Die bromierten HTIs **74** oder **76** könnten, wie auch schon im Kapitel 4.3 beschrieben wurde, aus einer Kondensation von bromiertem Thiophenol mit dem entsprechenden Aldehyd synthetisiert werden. Die Alkine könnten durch *Sonogashira*-Kupplung des halogenierten Benzol- oder Naphtyl-Derivats mit Trimethylsilyl-geschütztem Ethin dargestellt werden, wie in Schema 31 gezeigt ist. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe wird benötigt, damit keine zweifache Kupplung an dem Alkin stattfindet und kein hochentzündliches Acetylen verwendet werden muss. Diese Schutzgruppe könnte anschließend mit K_2CO_3 , KF oder $n\text{Bu}_4\text{NF}$ abgespalten werden.



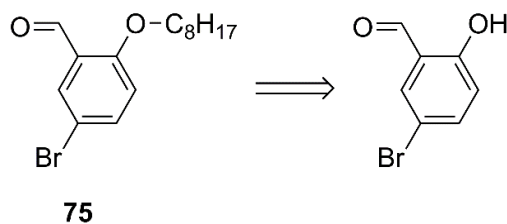
Schema 31: Retrosynthese von Phenyl- oder Naphtylethinen aus der halogenierten Vorstufen.

Durch eine *Friedel-Crafts*-Acylierung könnte das bromierte Thiophenon **73** dargestellt werden. Diese Synthese ist der des Thiophenons (**38**) (siehe Kapitel 4.2) ähnlich. Durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion von 2-Bromothiophenol mit Brom- oder Chloressigsäure sollte unter basischen Bedingungen die 2-(2-Bromophenyl)thioessigsäure (**72**) erhalten werden. Anschließend könnte **72** mittels Thionylchlorid oder *Vilsmeier-Haack* Reagenz (siehe Kapitel 4.2) in ein aktives Säurechlorid überführt werden, um dann eine *Friedel-Crafts*-Acylierung durchführen zu können.



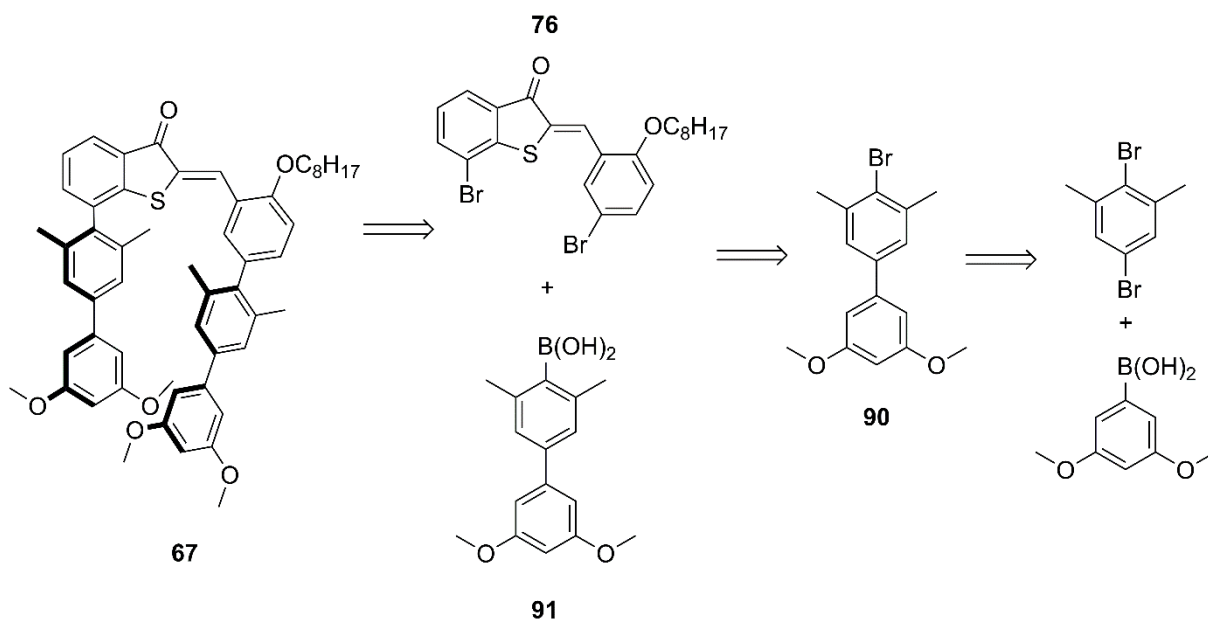
Schema 32: Retrosynthese von 7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**73**) ausgehend von 2-Bromothiophenol.

Der Aldehyd **75** könnte durch einen nukleophilen Angriff von 5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd an 1-Bromooctan in Gegenwart einer Base hergestellt werden.



Schema 33: Retrosynthese von 5-Bromo-2-(octyloxy)benzaldehyd (**75**) ausgehend von 5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd.

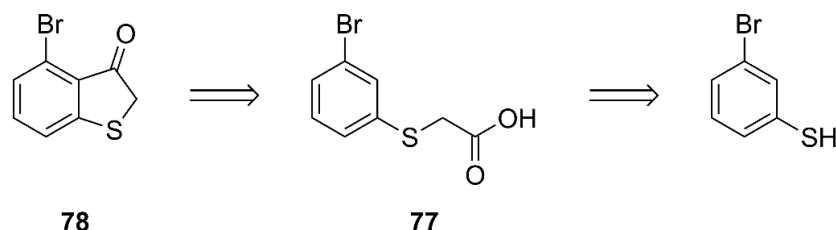
Die zweite Generation von molekularen Pinzetten könnte durch eine zweifache *Suzuki*-Kupplung mit der Biphenylborsäure **91** und dem entsprechenden HTI dargestellt werden (Schema 34). Jedoch könnte aufgrund der Sterik die Synthese schwieriger sein und geringere Ausbeuten wären zu erwarten. Die von Prof. *Buchwald* speziell entwickelten Phosphinliganden könnten bei dieser Synthese helfen.^[345] Eine Alternative wäre eine Kupplung von Bis(pinacolato)diboron an HTI **74** oder **76** mit anschließender *Suzuki*-Kupplung mit dem bromierten Biphenyl **90**. Die Kupplung von Bis(pinacolato)diboron könnte über eine *Miyaura*-Borylierung ablaufen. Auch könnten eine *Negishi*-Kupplung mit Zink-Organen oder eine *Stille*-Kupplung mit Stannanen zu dem gewünschten Produkt **67** führen. Allerdings werden *Stille*-Kupplungen aufgrund der Toxizität der Stannane möglichst vermieden. Die Biphenylborsäure **91** selbst könnte ebenfalls durch eine *Suzuki*-Kupplung dargestellt werden. Dazu könnte die Sterik der Edukte ausgenutzt werden. 2,5-Dibromo-1,3-dimethylbenzol könnte mit 3,5-Dimethoxyphenylborsäure nur an der sterisch weniger anspruchsvollen Position zum gewünschten Produkt reagieren.



Schema 34: Retrosynthese der molekularen Pinzette **67**.

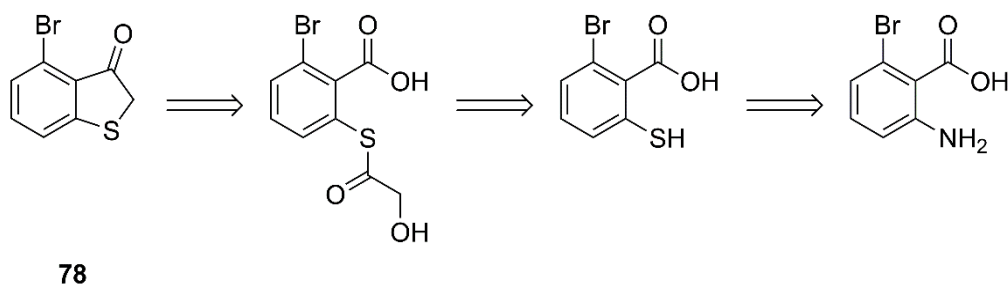
Neben den molekularen Pinzetten, die in der *Z*-Konfiguration Gäste binden sollen, sollten auch Pinzetten synthetisiert werden, die in der *E*-Konfiguration binden können. Dafür sollte 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) synthetisiert werden, die Synthese sollte analog ablaufen wie von 7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**73**). Aus dem käuflich erwerbbaeren 3-Bromothiophenol sollte die Darstellung zu 2-((3-Bromophenyl)thio)essigsäure (**77**) durch eine S_N2 Reaktion mit Bromessigsäure möglich sein. Nachdem **77** durch Thionylchlorid oder *Vilsmeier-Haak* Reagenz in ein

Säurechlorid überführt werden könnte, könnte daraus durch eine *Friedel-Crafts*-Acylierung das 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) dargestellt werden. Jedoch ist zu erwarten, dass als Nebenprodukt auch 6-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on entsteht, da das bei der Acylierung entstehende Acyliumion (siehe Kapitel 4.2, Schema 5) intramolekular eine zweite Positionen des Phenylrings angreifen kann. Die Trennung des gewünschten Produkts 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) von diesem isomeren Nebenprodukt könnte schwierig sein.



Schema 35: Retrosynthese von 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) ausgehend von 3-Bromothiophenol.

Desweiteren könnte 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) könnte durch die Synthese von *Friedländer* hergestellt werden. Dabei könnte ausgehend von der käuflich erwerbbaren 2-Amino-6-bromobenzoessäure durch eine Diazotierung und anschließender Zugabe von Natriumsulfid, 2-Bromo-6-mercaptobenzoessäure gebildet werden.^[346] Dieses könnte unter basischen Bedingungen mit Bromessigsäure zu 2-Bromo-6-((carboxymethyl)thio)benzoessäure reagieren, ähnlich wie die Darstellung von **72**. Durch Erhitzen unter basischen Bedingungen könnte der Ringschluss entstehen, CO₂ würde abgespalten werden und somit das Produkt **78** gebildet werden.^[133]



Schema 36: Alternativer Reaktionsweg zum 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**).

Ausgehend von 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) sollten Pinzetten synthetisiert werden, die in der *E*-Konfiguration Gäste binden könnten, wie in Abbildung 95 gezeigt ist. Die Synthese von **68** sollte

analog der von Pinzette **67** sein, wobei hier bessere Ausbeuten zu erwarten sind, da bei der *Suzuki*-Kupplung die zwei Biphenyl-Einheiten räumlich getrennt sind und somit keine sterische Abstoßung dieser beiden Gruppen im finalen Molekül vorhanden ist.

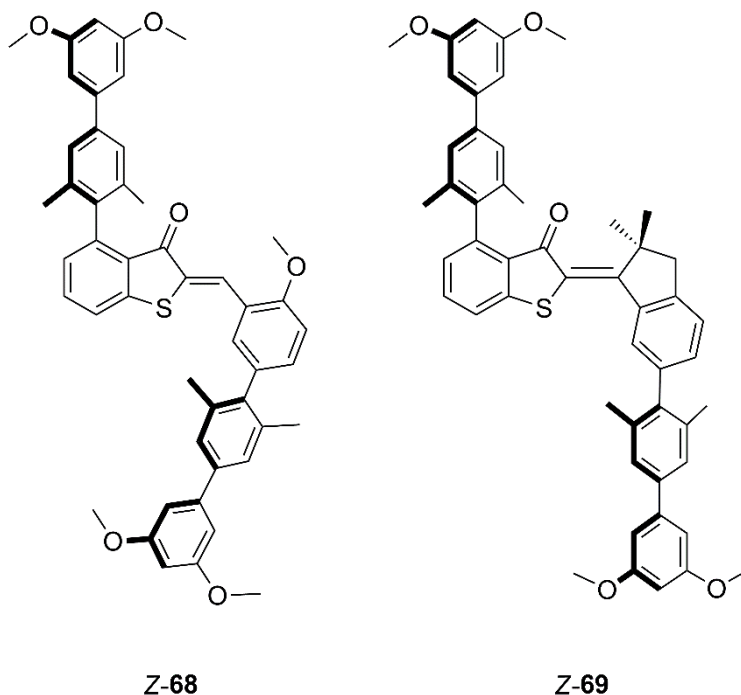
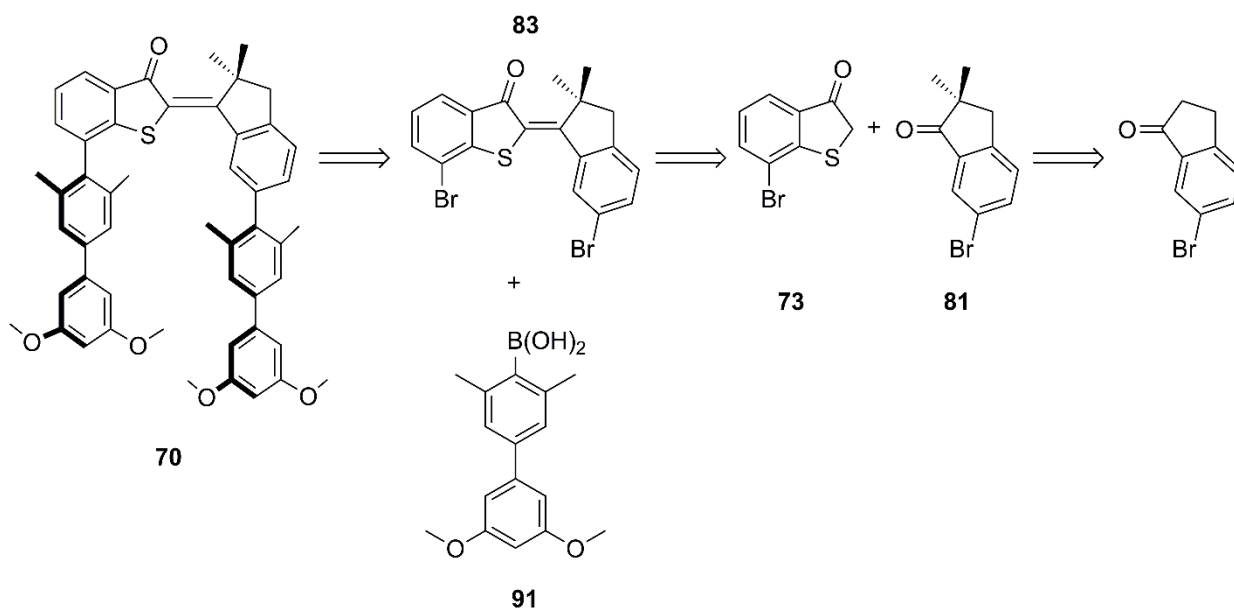


Abbildung 95: Die molekularen Pinzetten zweiter (**68**) und dritter Generation (**69**), die in der *E*-Konfiguration Gäste binden könnten.

Eine mögliche Retrosynthese der dritten Generation der molekularen Pinzetten **70** ist in Schema 37 dargestellt. Die Synthese beinhaltet auch hier die zweifache Kupplung von Biphenylborsäure **91** an ein dibromiertes HTI. Im Vergleich zu den vorhergehenden Generationen ist jedoch das Stilben-Fragment des HTIs durch ein Indanon ersetzt, wodurch die Struktur der Pinzette eine höhere Präorganisation erlangt. Die Synthese der Pinzette könnte ebenfalls durch eine *Suzuki*-Kupplung mit speziellen Liganden von *Buchwald* erfolgen. Die Synthese des Indanon-basierten HTIs **83** könnte durch eine Lewis-Säure katalysierte Kondensation mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ oder andere Lewis-Säuren des entsprechend bromierten Benzothiophenons mit Indanon **81** erfolgen.^[347] Zur Darstellung von Indanon **81** muss vorher das käuflich erwerbbares 6-Bromo-1-indanon methyliert werden. Dies sollte mit Methyljodid unter basischen Bedingungen durchführbar sein, wie bereits durch *Güntner et al.* gezeigt wurde.^[347]

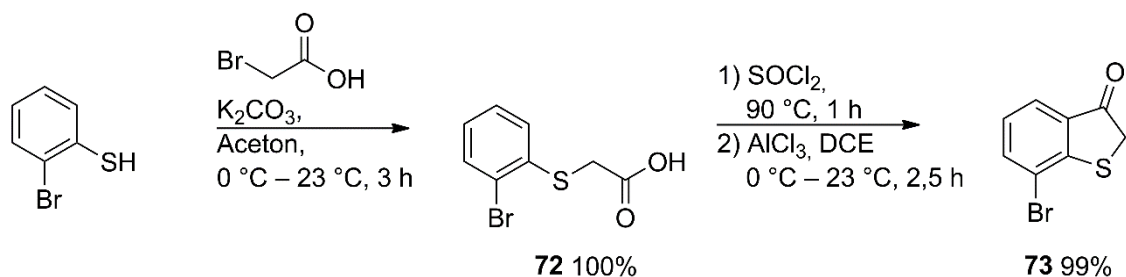
Komplementär zu der in der *Z*-Konfiguration bindenden Pinzette, kann eine Pinzette synthetisiert werden, die in der *E*-Konfiguration Gäste binden kann. Die Struktur von **69** ist in Abbildung 95 gezeigt. Die Synthese könnte analog der von **70** verlaufen, mit HTI **82** als Edukt.



Schema 37: Retrosynthese der molekularen Pinzette **70**.

15.2 Synthese der Schalteinheiten

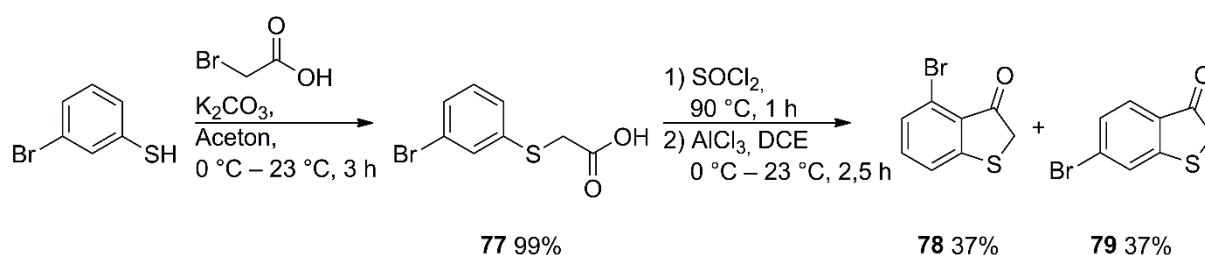
Für die Synthese von molekularen Pinzetten sind bromierte HTIs als Vorstufen nötig. Dafür wurde aus dem käuflich erwerbbaaren 2-Bromothiophenol, durch eine S_N2 Reaktion mit Bromessigsäure unter basischen Bedingungen, 2-(2-Bromophenyl)thioessigsäure (**72**) quantitativ synthetisiert. Anschließend wurde **72** mittels Thionylchlorid in ein aktives Säurechlorid überführt. Durch eine anschließende *Friedel-Crafts*-Acylierung mit $AlCl_3$ als Lewis-Säure wurde 7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**73**) in sehr guten Ausbeuten dargestellt. Die Reaktion ist analog zur Herstellung von Benzothiophen-3(2*H*)-on (**38**, siehe Kapitel 4.2, Teil A) mit gleichen Ausbeuten. Der Mechanismus der *Friedel-Crafts*-Acylierung ist im Kapitel 4.2 (Schema 5, Teil A) gezeigt.



Schema 38: Darstellung von 7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**73**) ausgehend vom 2-Bromothiophenol.

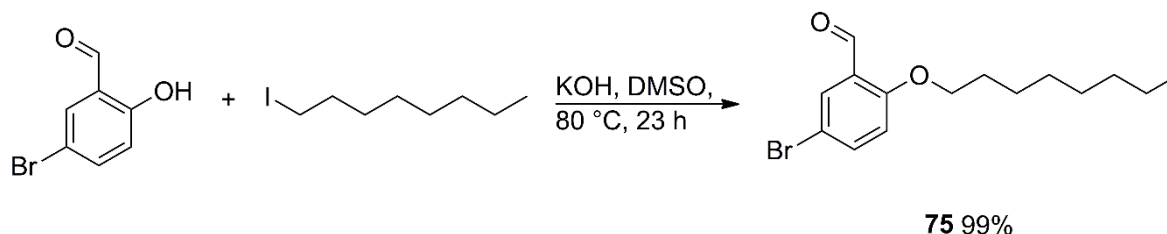
Die Synthese von 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) ist der von 7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**73**) analog. Bei der *Friedel-Crafts*-Acylierung sind zwei Isomere **78** und **79** in gleichem

Verhältnis zueinander entstanden. Die Gesamtausbeute für beide Isomere der *Friedel-Crafts*-Acylierung betrug 74%. Die Isomere **78** und **79** konnten teilweise säulechromatographisch getrennt werden. Dabei wurde als Laufmittel *n*Pentan/Ether im Verhältnis 95:5 verwendet. Andere Laufmittel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, *i*Hex/EtOAc) führten zu keiner Trennung. Da nur wenig vom gewünschten Isomer **78** aus dem Isomerengemisch abgetrennt werden konnte, ist es zweckmäßig eine Gruppe (z.B. Methyl) in 4-Position am 3-Bromothiophenol einzuführen, welches den Ringschluss zum Isomer **79** verhindert. Alternativ könnte die Synthese von *Friedländer* durchgeführt werden, wie in Schema 36 gezeigt wurde.



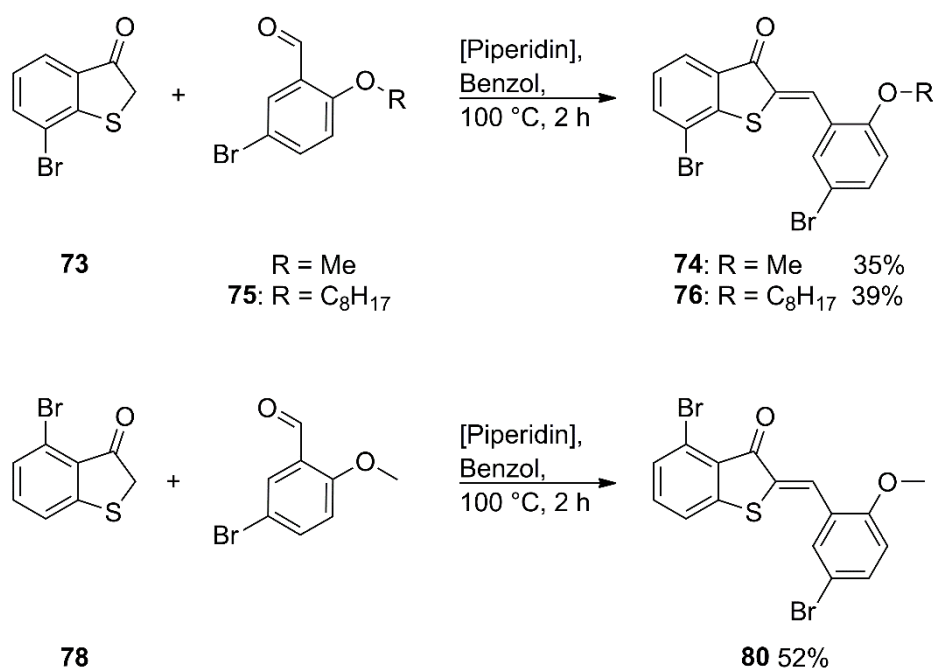
Schema 39: Darstellung von 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) ausgehend von 3-Bromothiophenol. Als zweites Produkt der *Friedel-Crafts*-Acylierung wird zudem Isomer **79** erhalten.

Um eine gute Präorganisation der Pinzette zu erlangen, wurde ein Aldehyd benötigt, der in *ortho*-Position eine große Gruppe enthält. Dabei ist eine elektronendonierende Gruppe von Vorteil, da die Pinzette elektronenreicher wird, was die Komplexierung von elektronenarmen Gästen begünstigen könnte. Daher wurde 5-Bromo-2-(octyloxy)benzaldehyd (**75**) ausgehend von dem käuflich erwerbbaaren 5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion mit 1-Iodooctan in guten Ausbeuten dargestellt (Schema 40).^[348] Die Base KOH deprotoniert die Hydroxygruppe, wodurch ein nukleophiler Angriff an die α -Position von 1-Iodooctan ermöglicht wird.



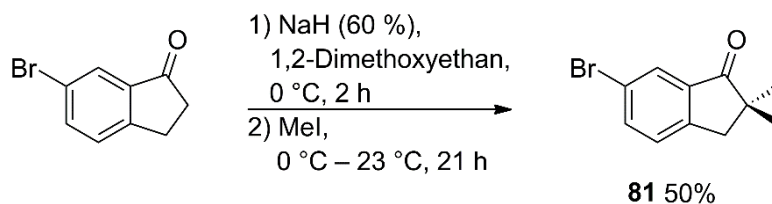
Schema 40: Darstellung von 5-Bromo-2-(octyloxy)benzaldehyd (**75**) aus 5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd und 1-Iodooctan durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion.

Die bromierten HTIs **74** und **76** wurden, (analog Kapitel 4.3), durch eine Kondensation von 7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**73**) und dem käuflich erwerbbaaren 5-Bromo-2-methoxybenzaldehyd oder **75** in Benzol unter basischen Bedingungen mit Piperidin als Katalysator dargestellt (Schema 41). 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) reagiert unter den gleichen Bedingungen mit 5-Bromo-2-methoxybenzaldehyd zum HTI **80**. Die Beschreibung des Mechanismus ist in Teil A dieser Arbeit (Kapitel 4.3, Schema 6) abgebildet. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurden alle HTIs aus Heptan umkristallisiert.



Schema 41: Darstellung der bromierten HTIs **74**, **76** und **80** als Schalteinheit der molekulare Pinzetten.

Die dritte Generation von molekularen Pinzetten **69** und **70** beinhaltet indanon-basierte HTIs **82** und **83**, die in der *Z*- oder in der *E*-Konfiguration Gäste binden können. Dafür wurde zuerst 6-Bromo-2,2-dimethyl-1-indanon (**81**) aus dem käuflich erworbenen 6-Bromo-1-indanon dargestellt.^[347] Natriumhydrid deprotonierte die Protonen in der α -Position zum Carbonyl. Durch Zugabe von Methyljodid entstand das gewünschte Produkt **81** in moderaten Ausbeuten.



Schema 42: Synthese von 6-Bromo-2,2-dimethyl-1-indanon (**81**).

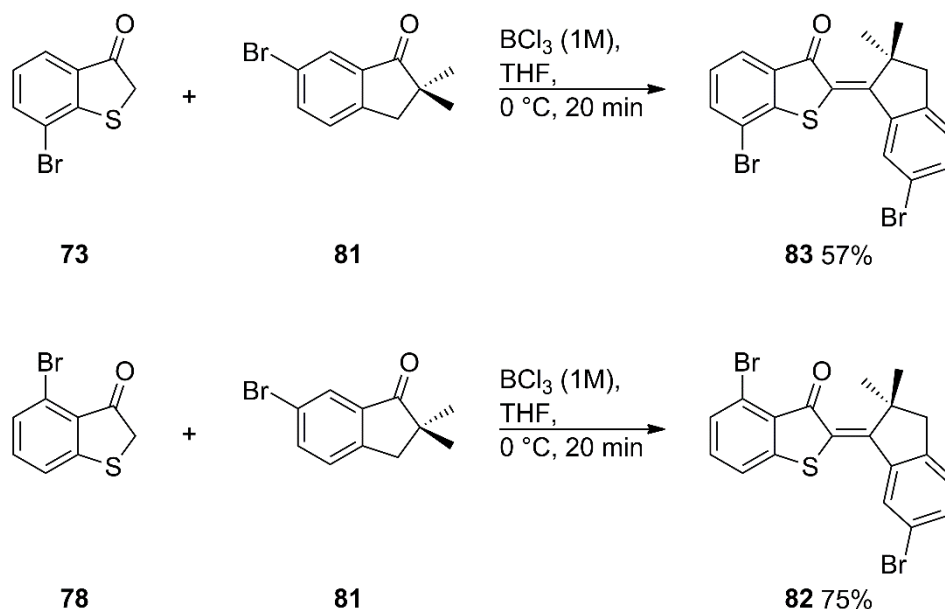
Die anschließende Synthese zum indanon-basierten HTI **82** und **83** war mit $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ nicht erfolgreich.^[347] In Tabelle 39 sind weitergehende Versuche aufgelistet, die durchgeführt wurden um die Kondensation herbeizuführen. Unter anderem wurde eine Reaktion mit Na_2CO_3 als Base in Methanol durchgeführt, sowie Lewis-Säuren wie ZnCl_2 , SbCl_5 , FeCl_3 und BCl_3 wurden verwendet.

Tabelle 39: Versuchsbedingungen zur Synthese von **82**. Aufgrund der aufwendigen Trennung der Isomere **8** und **79** wurde oftmals ein Gemisch zum Testen der Reaktionsbedingungen verwendet. MS = massenspektrometrisch

Versuch	Bedingungen	Lewis-Säure / Base	Ausbeute 82
1	78 (1,0 Äq.), 81 (1,0 Äq.), EtO ₂ , 0 °C – 40 °C, 19 h ^[347]	$\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ (2,0 Äq.)	MS nachgewiesen
2	78 + 79 (1,0 Äq.), 81 (1,0 Äq.), MeOH, 80 °C, 3 h ^[349]	Na_2CO_3 (6,0 Äq.)	-
3	78 + 79 (1,0 Äq.), 81 (1,0 Äq.), CH_2Cl_2 , 23 °C, 19 h	$\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ (5,0 Äq.)	MS nachgewiesen
4	78 + 79 (1,0 Äq.), 81 (1,0 Äq.), CH_2Cl_2 , 23 °C, 17 h	ZnCl_2 (3,0 Äq.)	-
5	78 + 79 (1,0 Äq.), 81 (1,0 Äq.), CH_2Cl_2 , 23 °C, 17 h	SbCl_5 (3,0 Äq.)	-
6	78 + 79 (1,0 Äq.), 81 (1,0 Äq.), CH_2Cl_2 , 23 °C, 17 h	FeCl_3 (3,0 Äq.)	-
7	78 (1,0 Äq.), 81 (1,0 Äq.), CH_2Cl_2 , 0 °C, 17 h	BCl_3 (1M in CH_2Cl_2) (5,0 Äq.)	75%

Nur bei Verwendung von BCl_3 wurde das Produkt **82** in guter Ausbeute (75%) erhalten. Jedoch wurden bei der Reaktion mit BCl_3 nur dann gute Ausbeuten erhalten, wenn in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre das Thiophenon **78** in THF vorgelegt wurde und dann BCl_3

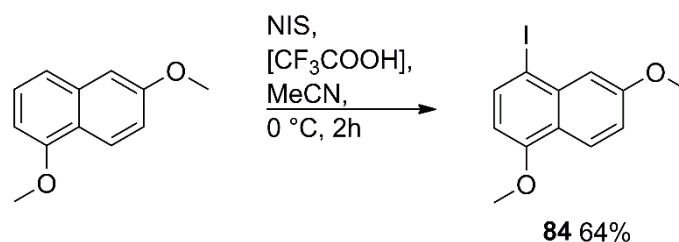
bei 0 °C zugegeben wurde. Anschließend wurde das Indanon **81** zugefügt. Nach 20 Minuten war die Reaktion vollständig beendet. Alle anderen Lewis-Säuren führten nicht zur Produktbildung aber teils zu Thioindigo.



Schema 43: Reaktion zum 7-Bromo-2-(6-bromo-2,2-dimethyl-inden-1-ylidene)benzo[*b*]-thiophen-3(2*H*)-on **83** und 4-Bromo-2-(6-bromo-2,2-dimethyl-inden-1-ylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on **82** mit BCl₃ als Lewis-Säure.

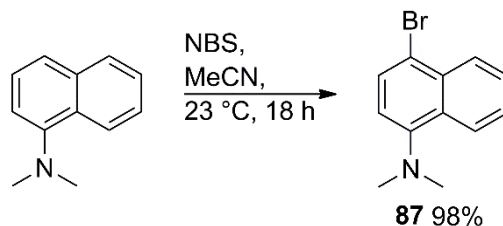
15.3 Synthese der Bindungseinheiten

Als elektronenreiche Bindungseinheit der ersten Generation wurden Benzen- oder Naphthalen-Derivate mit Acetylenen als Verbindungsstück synthetisiert. Dazu wurde 1,6-Dimethoxynaphthalen mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) bromiert. Dabei wurde jedoch einfach- und zweifach bromiertes Naphthalen erhalten, welches säulenchromatisch nicht getrennt werden konnte. Bei Verwendung von NIS (*N*-Iodsuccinimid) verlief die Iodierung selektiv zum gewünschten Produkt **84**.^[350]



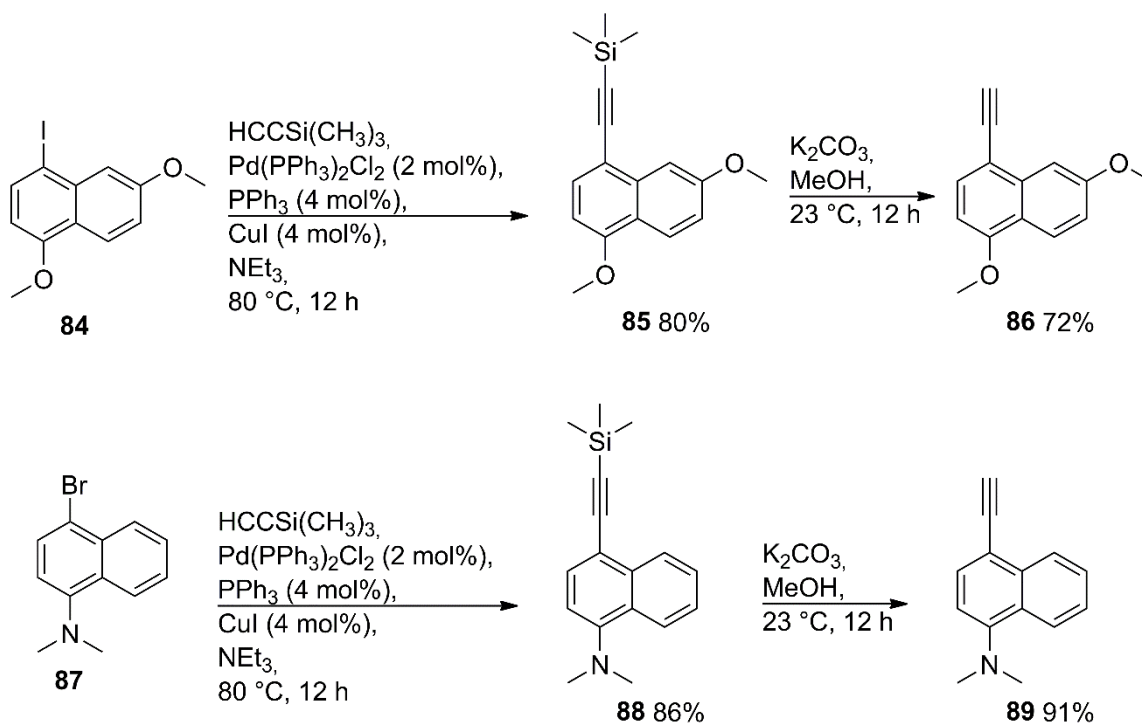
Schema 44: Synthese von **84** mittels Zugabe von NIS (*N*-Iodsuccinimid) zu 1,6-Dimethoxynaphthalen.

Die Bromierung von *N,N*-Dimethyl-1-naphtylamin mit NBS verlief selektiv und in sehr guten Ausbeuten zum Produkt **87**.



Schema 45: Synthese von **87** ausgehend von *N,N*-Dimethyl-1-naphtylamin.

Durch eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung wurde an die halogenierten Naphthalen-Derivate **84** und **87** in sehr guten Ausbeuten Trimethylsilylacetylen gekuppelt.^[351] Als Palladiumkatalysator wurde Pd(PPh₃)₂Cl₂ verwendet, als Base und Lösungsmittel Triethylamin. Die Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe wurde mit K₂CO₃ in Methanol durchgeführt.



Schema 46: Synthese der Trimethylsilylacetylen-Derivate **85** und **88** mit anschließender Abspaltung der Silyl-Schutzgruppe zu **86** und **89**.

Eine *Sonogashira*-Kupplung ermöglicht eine Reaktion von endständigen Alkinen mit Aryl- oder Vinylhalogeniden unter Verwendung eines Amins als Base. Als Kupfer(I)-salz können CuI oder CuBr

verwendet werden, als Palladium-Katalysator eignen sich $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}$ oder $\text{Pd(PPh}_3)_4$. Triethylamin kann als Base und gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet werden, ohne dies vorher zu trocknen. Für hohe Ausbeuten ist eine gründliche Entgasung des Lösemittels wichtig, was zum Beispiel mittels Durchleiten von Schutzgas (N_2 oder Ar) durch dieses realisiert werden kann.

Der vorgeschlagene Mechanismus der *Sonogashira*-Kupplung ist in Abbildung 96 gezeigt. Im ersten Schritt geht der Pd(0) -Komplex eine oxidative Addition mit dem Aryl- oder Vinylhalogenid ein. Anschließend erfolgt eine Transmetallierung mit Kupfer(I)-Acetylid, welches mittels einer Aminbase aus dem Kupfer(I)halogenid und dem Alkin gebildet wird. Die genaue Rolle des Kupfer(I)halogenids ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Vermutet wird jedoch, dass zuerst das Kupfer durch das Alkin komplexiert und daraufhin das azide Proton des Alkins durch die Aminbase abstrahiert wird. Reduktive Eliminierung des Transmetallierungsprodukts liefert das Endprodukt der Kreuzkupplung. Der Katalysator wird zurück erhalten. Die initiale Reduktion des Pd(II) -Katalysators erfolgt wahrscheinlich durch das Phosphin.

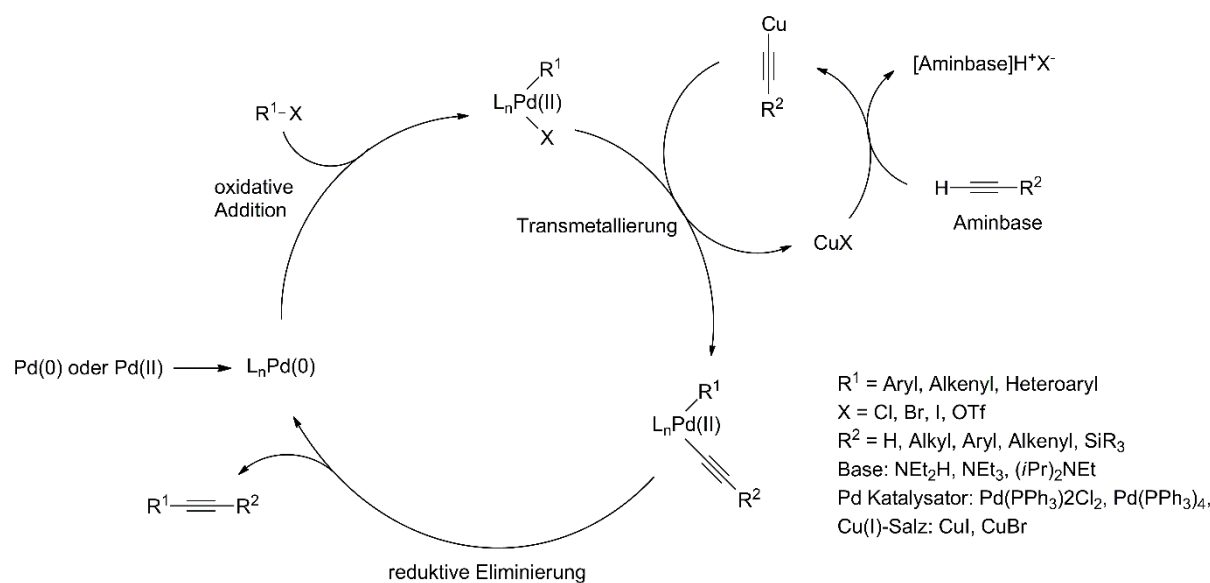
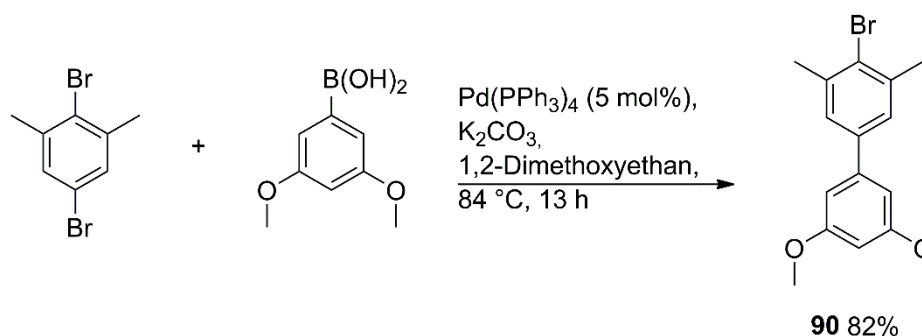


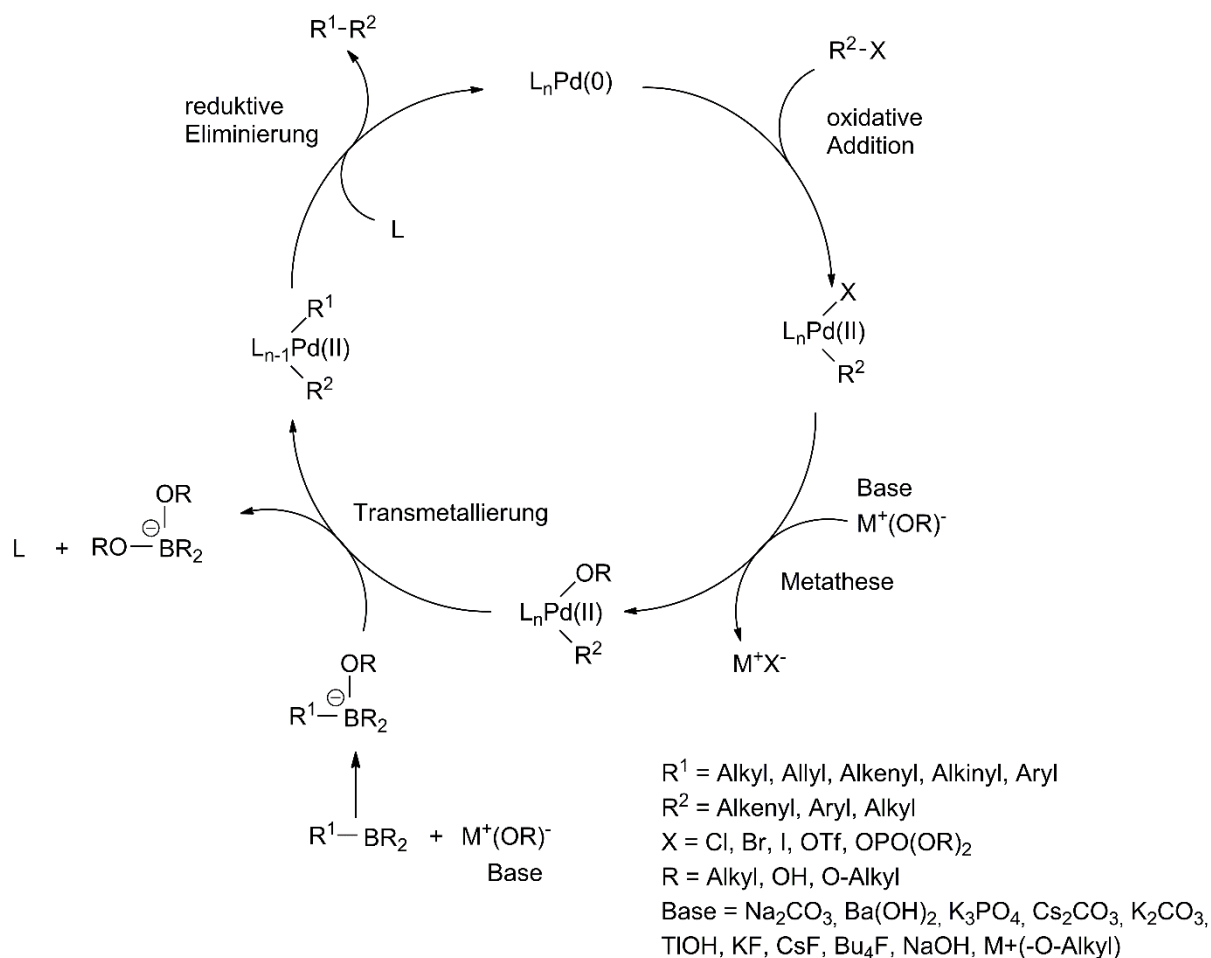
Abbildung 96: Vorgeschlagener Mechanismus der *Sonogashira*-Kupplung.^[344]

Die Synthese der Bindungseinheit für die zweite und dritte Generation molekularer HTI-Pinzetten wurde durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung aus käuflich erwerbbaaren 1,4-Dibromo-2,5-xylen und 3,5-Dimethoxy-phenylborsäure zum bromierten Biphenyl **90** in guten Ausbeuten durchgeführt (Schema 47). Das Brom in 1-Position wird durch die zwei benachbarten Methylgruppen abgeschirmt, sodass fast ausschließlich die Kupplung nur am Brom in 4-Position stattfindet und **90** gebildet wird.

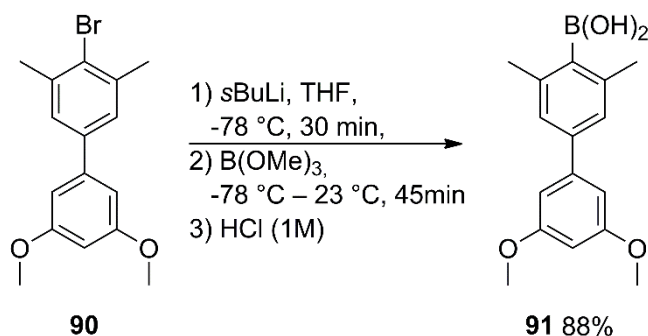


Schema 47: Die Synthese von **90** erfolgte durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung.

Eine *Suzuki*-Kupplung ist eine Palladium-katalysierte C–C-Kreuzkupplung zwischen Arylhalogeniden oder Triflaten und Organoborsäuren. Die Vorteile dieser Reaktion sind milde Reaktionsbedingungen und die Verwendung von weniger giftigen Borsäuren, im Vergleich zu anderen Kreuzkupplungen. Die Edukte können diverse funktionelle Gruppen beinhalten, so können auch Alkylborsäuren und Alkylhalogenide eingesetzt werden. Jedoch können Nebenprodukte durch Homokupplung oder Kupplungsprodukte mit den Phosphin-gebundenen Arylen gebildet werden. Der Mechanismus der *Suzuki*-Reaktion ist ähnlich zu anderen Kreuzkupplungen (Abbildung 97). Eine oxidative Addition von Organohalogeniden an die Pd(0)-Spezies bildet ein Pd(II)-Komplex. Durch eine sogenannte Metathese wird das Halogen des Palladium-Komplexes durch das Anion der Base ausgetauscht. Eine anschließende Transmetallierung zwischen dem Pd(II)-Komplex und dem Borat-Komplex bildet einen Diorganopalladium-Komplex, bevor das Produkt durch eine reduktive Eliminierung gebildet wird. Die Pd(0)-Spezies wird wieder regeneriert und der Katalysezyklus kann erneut beginnen.


 Abbildung 97: Katalysezyklus einer *Suzuki*-Kupplung.^[344]

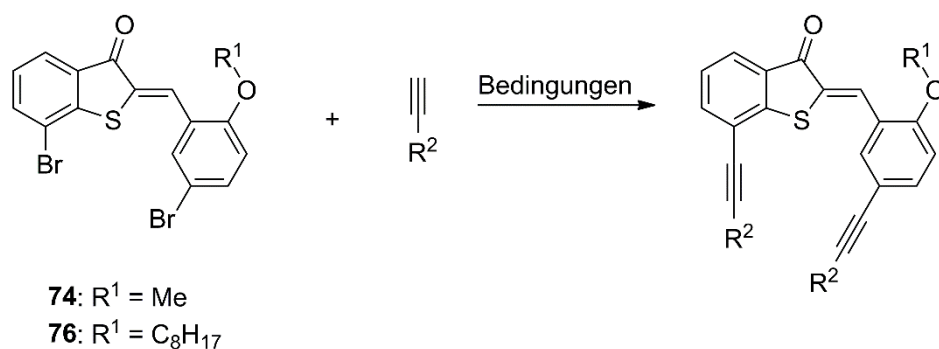
Zur Herstellung von **91** wurde als erster Reaktionsversuch die Borylierung von Biphenyl **90** durch eine *Grignard*-Reaktion mit Mg in THF bei -78°C und anschließender Zugabe von Trimethylborat untersucht. Bei *Grignard*-Reaktionen kann die Herstellung des Aryl-Magnesiumhalogenids problematisch sein, wenn Reagenzien und Lösungsmittel nicht wasserfrei sind oder das Magnesium-Pulver oxidiert ist. Alternativ wurde die Reaktion zum Produkt **91** mit sekundären-Buthyllithium (*s*BuLi) in THF als Initialschritt durchgeführt. Anschließende Zugabe von Trimethylborat lässt den Borsäureester entstehen, der mit verdünnter HCl zur Borsäure reagiert. Bei beiden Methoden entstand ungefähr gleich viel unbekanntes Nebenprodukt, was durch Integration der entsprechenden Signale der ¹H-NMR Spektren berechnet wurde. Die Ausbeuten beider Reaktionen waren identisch. Eine Umkristallisation von Produkt **91** war nicht möglich, daher wurde es als Rohprodukt weiter verwendet. Der Mechanismus des Halogen-Metall Austausches mit nukleophiler Substitution von Trimethylborat ist im Kapitel 4.4.2 beschrieben (Schema 16). Durch Zugabe von *s*BuLi wird ein Brom-Lithium-Austausch durchgeführt. Der Kohlenstoff der neu gebildeten C-Li-Bindung ist stark polarisiert und greift das Trimethylborat nukleophil an.



Schema 48: Synthese von **91** mittels Zugabe von *s*BuLi und Trimethylborat zu **90**.

15.4 Synthesen der molekularen Pinzetten

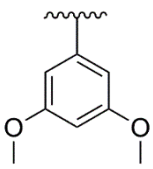
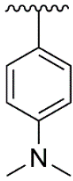
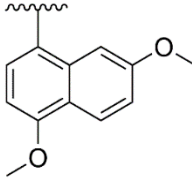
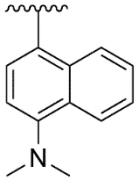
Die Synthese der ersten Generation von molekularen Pinzetten wurde durch *Sonogashira*-Kupplungen durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 40 zusammengefasst.



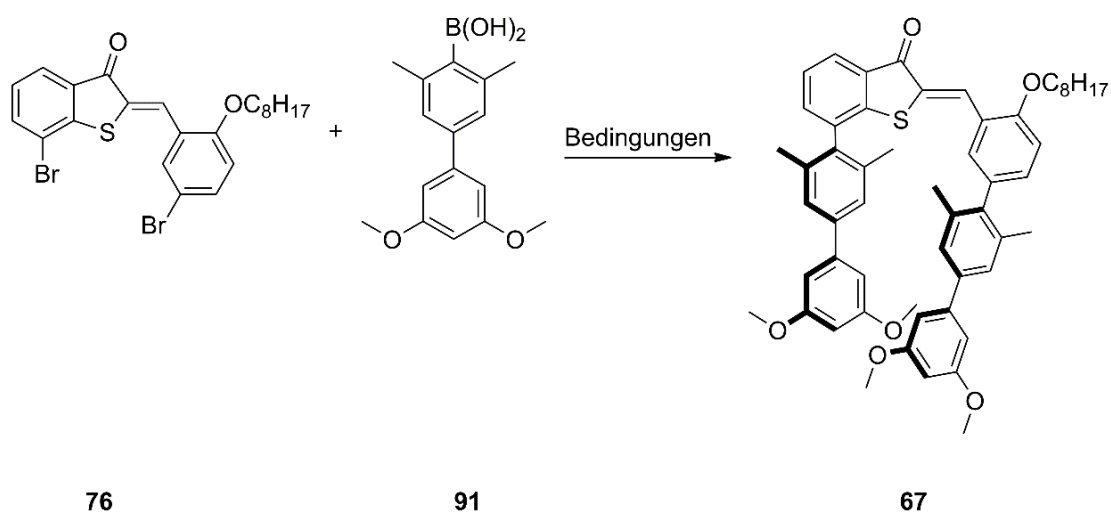
Schema 49: Reaktionsschema der Synthese von molekularen Pinzetten **63** – **66** durch eine *Sonogashira*-Kupplung. Die Bedingungen sind in Tabelle 40 angegeben.

Aufgrund der schwierigen, erwünschten zweifachen Kupplung des Alkins an das HTI wurden 10 mol% CuI verwendet. Unter Verwendung des Katalysators Pd(PPh₃)₄ (20 mol%) wurden die Pinzetten **63** – **66** in guten Ausbeuten dargestellt. Es wurde sowohl NEt₃ (**63**) als auch *i*PrNH₂ (**64** – **66**) als Lösungsmittel und Basen verwendet, ohne diese vorher zu trocknen. Für hohe Ausbeuten war eine Entgasung des Lösemittels wichtig, die mittels Durchleiten von Schutzgas durch das Lösungsmittel durchgeführt wurde.

Tabelle 40: Reaktionsbedingungen zur Herstellung der molekularen HTI-Pinzetten erster Generation **63** – **66** durch eine *Sonogashira*-Kupplung.

Produkt	R ¹	R ²	Bedingungen	Ausbeute
63	Me		HTI 74 (1,0 Äq.), Ethinyl-3,5-dimethoxybenzen (2,4 Äq.), Pd(PPh ₃) ₄ (20 mol%), CuI (10 mol%), NEt ₃ , THF, 70 °C, 12 h	39%
64	Me		HTI 74 (1,0 Äq.), 4-Ethinyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin (2,4 Äq.), Pd(PPh ₃) ₄ (20 mol%), CuI (10 mol%), <i>i</i> PrNH ₂ , THF, 70 °C, 12 h	47%
65	C ₈ H ₁₇		HTI 76 (1,0 Äq.), 4-Ethinyl-1,6-dimethoxynaphtalen 86 (2,4 Äq.), Pd(PPh ₃) ₄ (20 mol%), CuI (10 mol%), <i>i</i> PrNH ₂ , THF, 70 °C, 12 h	54%
66	Me		HTI 74 (1,0 Äq.), 4-Ethinyl- <i>N,N</i> -dimethylnaphtalen-1-amin 89 (2,4 Äq.), Pd(PPh ₃) ₄ (20 mol%), CuI (10 mol%), <i>i</i> PrNH ₂ , THF, 70 °C, 12 h	59%

Die HTI-Pinzetten zweiter Generation **67** und **68** wurden durch eine *Suzuki*-Kupplung des jeweiligen HTIs (**76** oder **80**) und dem sterisch anspruchsvollen Biphenyl **91** hergestellt (Schema 50 und Schema 51).



Schema 50: Synthese der molekularen Pinzette **67**.

Sterisch anspruchsvolle Produkte durch *Suzuki*-Kupplungen darzustellen, ist immer noch einer Herausforderung.^[345, 352-354] *Buchwald et al.* entwickelte für diese Problematik spezielle Liganden (Abbildung 98). Für Reaktionen mit sterisch anspruchsvollen Edukten wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet.^[345] Als Base eignen sich TIOH, Ba(OH)₂ oder K₃PO₄, sowie Lösungsmittelgemische wie Toluol/H₂O/Ethanol (3:3:1). Als Palladium-Quelle wurde Pd(OAc)₂ vorgeschlagen. Mit Liganden wie DavePhos, CyJohnPhos und *t*BuMePhos (Abbildung 98) sowie einem Ligand-Palladium Verhältnis von 2:1 bis zu 4:1 konnten gute Ausbeuten in sterisch aufgeladenen Systemen erzielt werden.^[345]

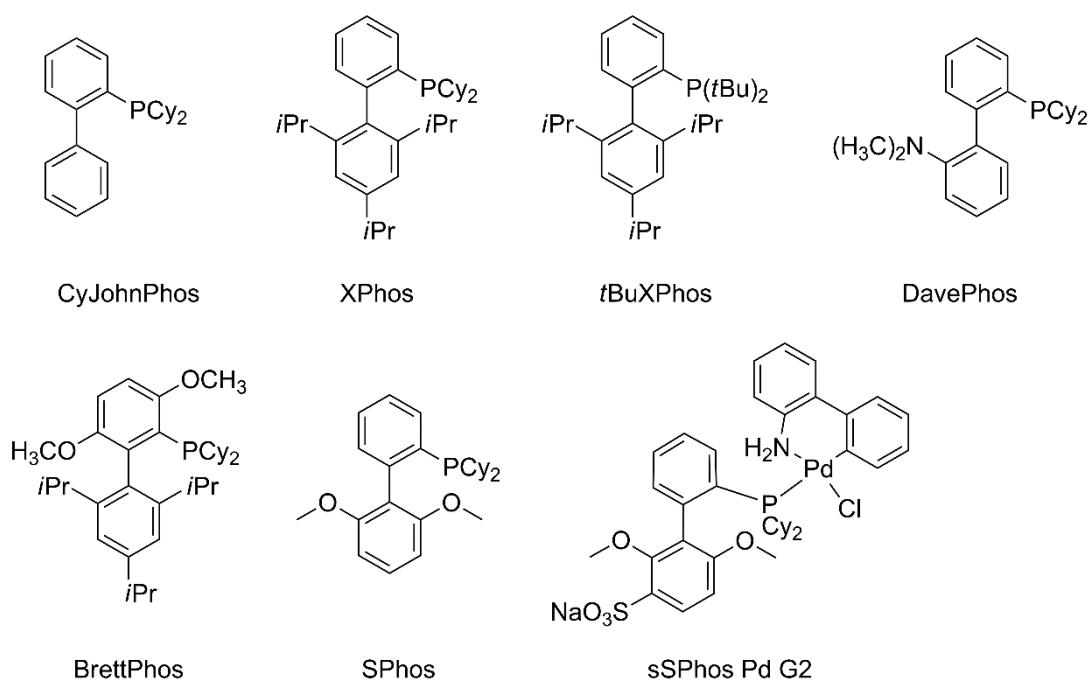
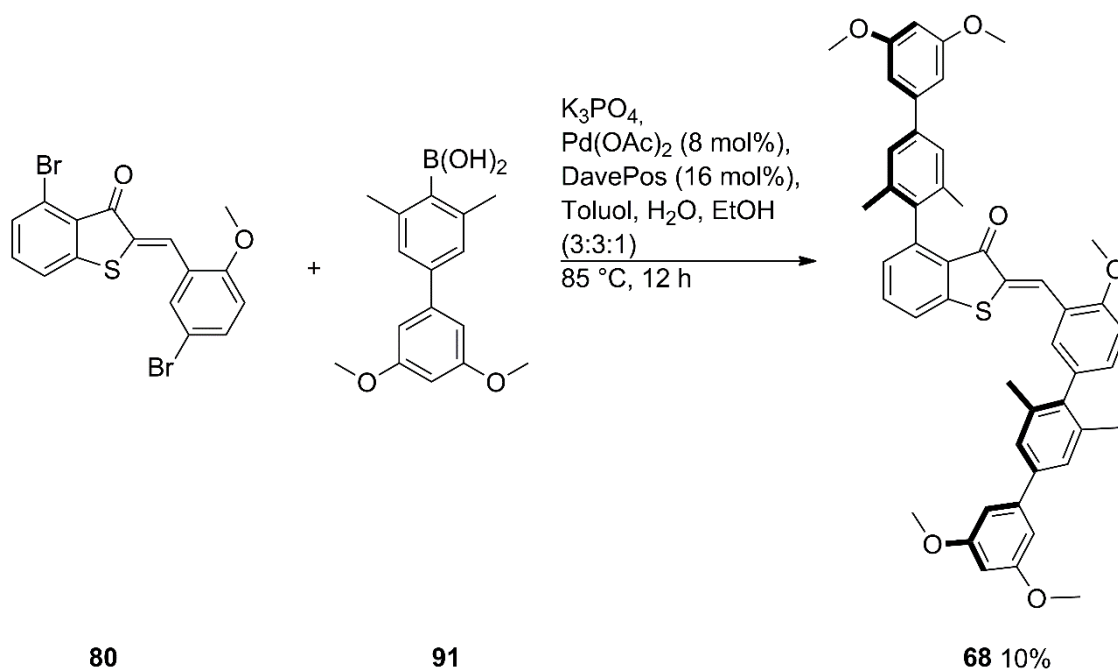


Abbildung 98: Strukturen der hier verwendeten *Buchwald* Liganden.

In Tabelle 41 sind alle hier getesteten Bedingungen aufgelistet. Nur der Ligand DavePhos führte zu einer Kupplung, allerdings mit sehr schlechten Ausbeuten von 6%. Als Base wurde K₃PO₄ verwendet. Sowohl eine Veränderung des Ligand-Palladium Verhältnisses als auch eine Variation des Lösungsmittels ergab keine Verbesserung der Ausbeute. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde die molekulare Pinzette **68** synthetisiert (Schema 51). Die Ausbeute betrug hier 10%.

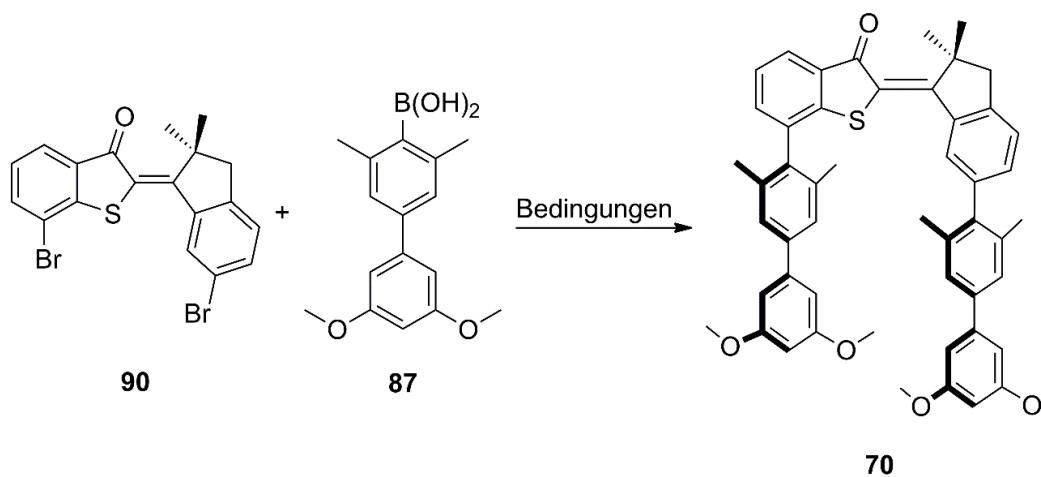
Tabelle 41: Versuchsbedingungen für die *Suzuki*-Kupplung zur molekularen HTI-Pinzette **67**. MS = massenspektrometrisch.

Versuch	Bedingungen	Palladium Katalysator	Ligand	Ausbeute 67
1	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 100 °C, 12 h	Pd ₂ (dba) ₃ (4 mol%)	SPhos (8 mol%)	-
2	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 100 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (4 mol%)	SPhos (10 mol%)	MS nachgewiesen
3	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 110 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (4 mol%)	CyJohnPhos (8 mol%)	MS nachgewiesen
4	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 110 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (4 mol%)	DavePhos (8 mol%)	5%
5	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 110 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (4 mol%)	XPhos (8 mol%)	MS nachgewiesen
6	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 110 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (4 mol%)	BrettPhos (8 mol%)	MS nachgewiesen
7	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 85 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (8 mol%)	DavePhos (32 mol%)	6%
8	HTI 76 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, H ₂ O, EtOH (3:3:1), 85 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (8 mol%)	DavePhos (16 mol%)	6%



Schema 51: Synthese zur Herstellung der molekularen HTI-Pinzette **68**.

Das HTI-Derivat **90** wurde als Schalteinheit der molekularen Pinzette dritter Generation **70** verwendet. Die C–C-Kupplung zwischen den Edukten wurde mittels einer *Suzuki*-Reaktion durchgeführt.



Schema 52: Synthese der dritten Generation von molekularen Pinzetten (**70**). Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 42 angegeben.

Bei Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und DavePhos wurden bei der Synthese von **70** nur 13% Ausbeute erzielt. Der Ligand SPhos lieferte eine bessere Ausbeute von 24% in Toluol. Im Lösungsmittelgemisch Toluol/ H_2O /EtOH im Verhältnis 3:3:1 sank die Ausbeute von **70** auf 9%. Bei Gebrauch von sSPhos Pd

G2, der zweiten Generation von Buchwald Vorkatalysatoren, bei dem der Ligand kovalent an das Palladium gebunden ist (Abbildung 98), verbesserte sich die Ausbeute auf 76%.^[352, 355] Tabelle 42 zeigt die getesteten Reaktionsbedingungen und erzielten Ausbeuten der *Suzuki*-Kupplung.

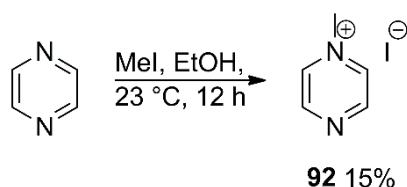
Tabelle 42: Verschiedene Versuchsbedingungen zur Herstellung von **70**.

Versuch	Bedingungen	Palladium Katalysator	Ligand	Ausbeute 70
1	HTI 90 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, H ₂ O, EtOH, 85 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (8 mol%)	DavePhos (8 mol%)	13%
2	HTI 90 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, H ₂ O, EtOH, 100 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (8 mol%)	tBuXPhos (16 mol%)	-
3	HTI 90 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, H ₂ O, EtOH, 100 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (8 mol%)	CyJohnPhos (16 mol%)	-
4	HTI 90 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, H ₂ O, EtOH, 100 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (8 mol%)	XPhos (8 mol%)	-
5	HTI 90 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, 110 °C, 12 h	Pd(OAc) ₂ (8 mol%)	SPhos (16 mol%)	24%
6	HTI 90 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, H ₂ O, EtOH (3:3:1), 110 °C, 12 h	Pd ₂ (dba) ₃ (8 mol%)	SPhos (16 mol%)	9%
7	HTI 90 (1,0 Äq.), 91 (4,0 Äq.), K ₃ PO ₄ (6,0 Äq.), Toluol, H ₂ O, EtOH (3:3:1), 100 °C, 12 h	sSPhos Pd G2 (8 mol%)		76%

15.5 Synthese von elektronenarmen Gästen

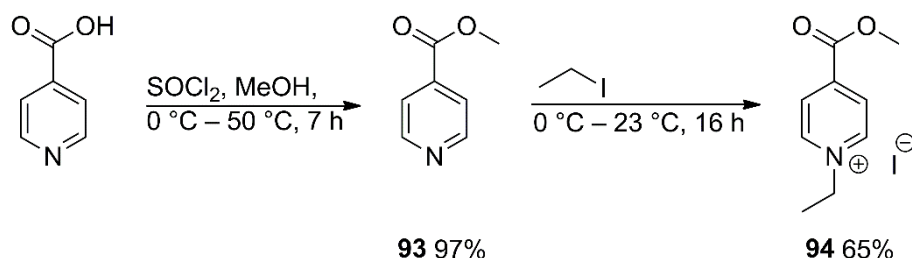
In der Literatur wurde bereits über Bindungen zwischen kationischen Salzen und molekularen Pinzetten berichtet.^[306] Daher wurden auch hier 1-Methylpyrazinium Iodid **92** sowie 1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridinium Iodid **94** hergestellt um ihre Eigenschaft als Gast für die molekularen Pinzetten zu untersuchen.

1-Methylpyrazinium Iodid **92** wurde durch Zugabe von Methyljodid zu Pyrazin dargestellt.^[356] Das Produkt fiel aus und wurde nach 12 h Reaktionszeit abfiltriert. Die geringe Ausbeute lässt darauf schließen, dass entweder keine vollständige Umsetzung des Edukts stattgefunden hat oder noch in Lösung vorliegendes Produkt durch die Filtration verloren gegangen ist.



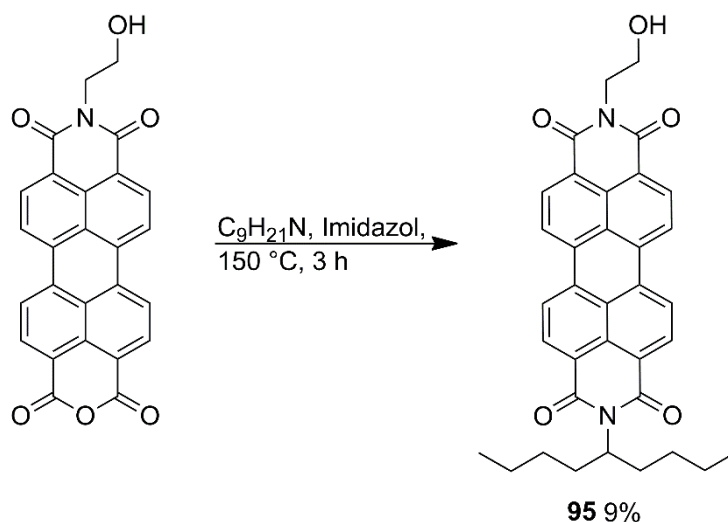
Schema 53: Synthese von 1-Methylpyrazinium Iodid **92** durch Zugabe von Methyljodid.

Durch Zugabe von Thionylchlorid zu Isonicotinsäure wurde das entsprechende Säurechlorid hergestellt, welches mit Methanol zu Isonicotinsäuremethylester **93** in sehr guten Ausbeuten reagierte. Durch die Umsetzung mit Iodethan wurde das 1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridiniumiodid **94** in guter Ausbeute erhalten.



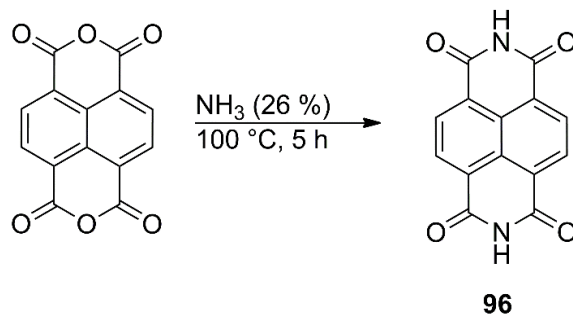
Schema 54: Synthese von 1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridiniumiodid **94**.

Perylen-Farbstoffe sind ebenfalls mögliche Gäste für molekulare Pinzetten. Sie sind bekannt für ihre starken aromatischen Wechselwirkungen untereinander. Um diese Problem zu umgehen, wurden Alkylketten, wie bei **95** eingeführt (Schema 55).^[357-358] Die Kondensation mit 5-Aminononan und dem Edukt wurde in geschmolzenem Imidazol durchgeführt, jedoch mit schlechten Ausbeuten. Da sowohl eine schlechte Löslichkeit als auch eine starke Fluoreszenz des hergestellten Farbstoffs **95** festgestellt wurde, ist davon auszugehen, dass starke aromatische Wechselwirkungen nach wie vor vorliegen.



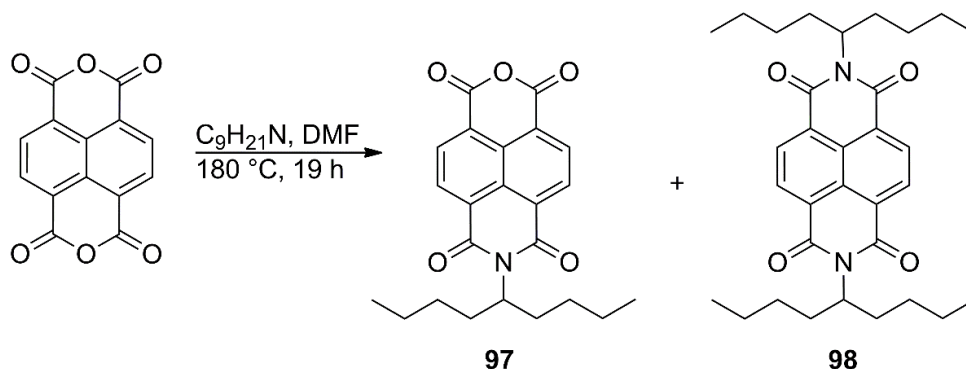
Schema 55: Synthese vom Perylen-Farbstoff **95**.

Alternativ zu Perylen-Farbstoffs **95** wurde Naphthalentetracarbonsäurediimid (**96**) durch Kondensation von Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid mit NH_3 hergestellt (Schema 56). Aber auch dieses Produkt bildete starke aromatische Wechselwirkungen aus, weshalb auch hier die Löslichkeit schlecht war.



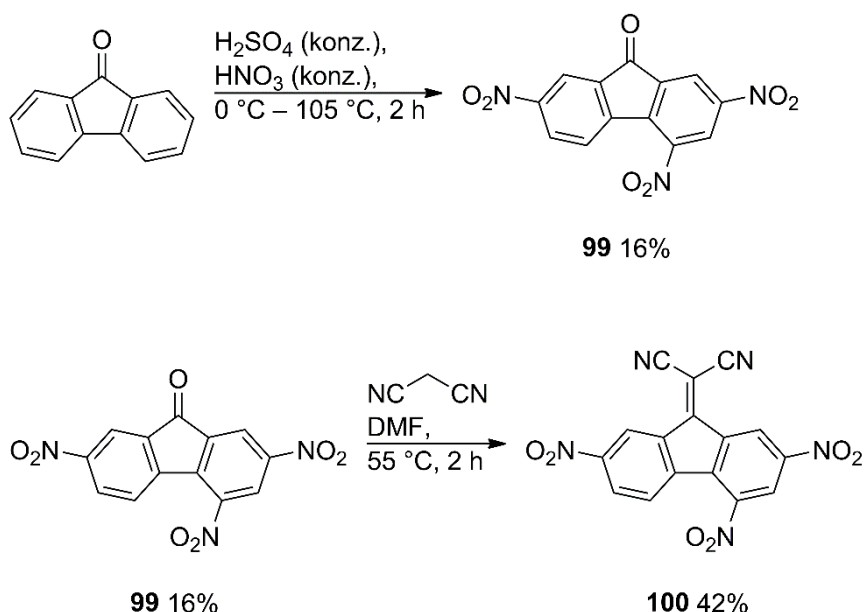
Schema 56. Synthese von Naphthalenetetracarbonsäurediimide **96**.

Aufgrund der Unlöslichkeit von **95** und **96**, wurde **97** synthetisiert. Dieses Molekül kann aufgrund der Alkan-Kette schlechtere aromatische Wechselwirkungen ausbilden und besitzt daher eine höhere Löslichkeit.^[358] Trotz einem Verhältnis von Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid und 5-Aminononan von 2:1 wurde viel zweifach kondensiertes Produkt **98** erhalten. Säulenchromatographisch konnten die Produkte **97** und **98** nicht getrennt werden.



Schema 57: Kondensation von Naphthalentetracarbonsäurediimid mit 5-Aminononan lieferte Produkte **97** und **98**.

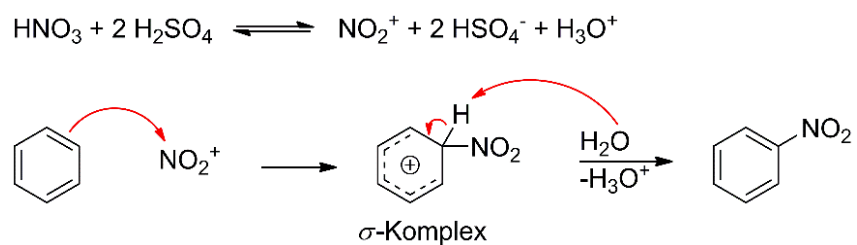
Zur Herstellung des Gastes 9-(Dicyanomethylen)-2,4,7-trinitrofluoren-9-on (TNF, **100**) wurde im ersten Schritt 9H-Fluoren-9-on durch Zugabe von konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 nitriert (Schema 58). 2,4,7-Trinitro-9H-fluoren-9-on (**99**) wurde in geringer Ausbeute erhalten.^[359]



Schema 58: Darstellung des elektronenarmen Gastes TNFN **100** aus 9H-Fluoren-9-on.

Die Nitrierung wurde mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Der Mechanismus ist in Schema 52 gezeigt. Durch Zugabe von Schwefelsäure zu Salpetersäure entsteht das Nitronium-Kation, das Gleichgewicht liegt auf der Seite der NO_2^+ Kationen (siehe Schema 52). Bei der elektrophilen aromatischen Substitution addiert der Aromat an das NO_2^+ Kationen zum sogenannten σ -Komplex (Schema 52). Das Wasser fungiert als Base und kann das Proton abspalten. Zu beachten

ist, dass ausschließlich elektronenreiche Aromaten auf diese Weise nitriert werden können. Die Nitrierung des Edukts setzt die Reaktivität der Aromaten herab, daher ist eine dreifache Nitrierung von 9*H*-Fluoren-9-on nur in geringen Ausbeuten möglich. Eine anschließende Kondensation mit Malononitril lieferte die Verbindung **100** in mäßiger Ausbeute.^[360]



Schema 59: Mechanismus einer Nitrierung mit konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 .

16 Ergebnisse

Die molekularen Pinzetten **63** – **71**, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wurden für die Bindung von elektronenarmen Aromaten durch polare aromatische Wechselwirkungen entworfen. In Abbildung 99 sind die elektronenarmen aromatischen Gäste gezeigt, die auf ihre Interkalation mit den molekularen Pinzetten getestet wurden. Durch Zugabe von elektronenarmen Gästen zu einer Pinzette in Lösung, können Wechselwirkungen zwischen diesen auftreten und damit zur Ausbildung eines Wirt-Gast-Komplexes. Derartige Wechselwirkungen können durch Verschiebung der Signale, sowohl des Wirtes, als auch des Gastes im ^1H -NMR Spektrum festgestellt werden. Aus der Differenz der Signale der Pinzette und der verschobenen Signale des Komplexes wird die Änderung der chemischen Verschiebung bei Bindung $\Delta\delta$ berechnet.

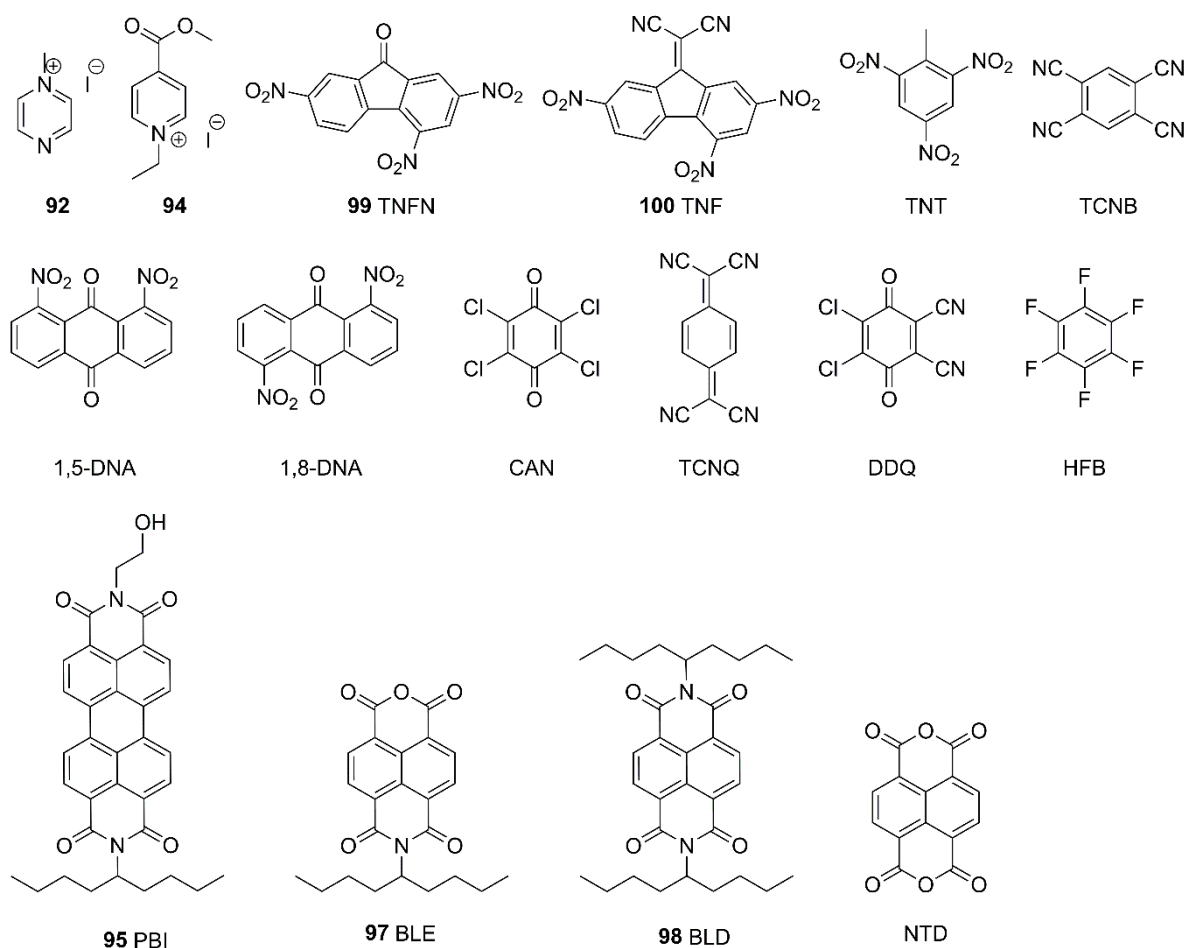


Abbildung 99: Übersicht über alle hier getesteten, elektronenarmen aromatischen Gäste.

16.1 Erste Generation der HTI basierten Pinzetten

Die erste Generation der molekularen Pinzetten ist in Abbildung 100 dargestellt. Diese besitzen einen HTI als Schalteinheit, Acetylene als Verbindungsstück und elektronenreiche Aromaten als Bindungseinheit. Im folgenden Kapitel werden ihre Eigenschaften vorgestellt, sowie die Ergebnisse über eine mögliche Bindung von verschiedenen elektronenarmen Gästen.

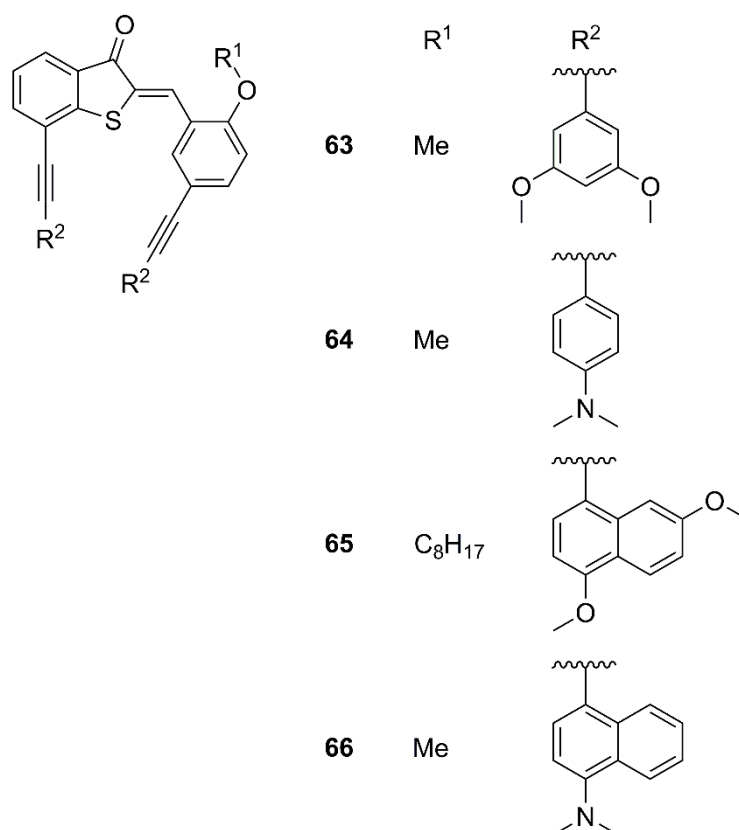


Abbildung 100: Molekulare Pinzetten **63** – **66** der ersten Generation. Alle Pinzetten haben als Verbindungsstück eine Acetylen-Einheit und elektronenreiche Aromaten als Bindungsstelle.

16.1.1 Eigenschaften von **63** und Bindung von elektronenarmen Gästen

Um eine mögliche Bindung der Pinzette **Z-63** und der elektronenarmen Gäste zu testen, wurden HFB (Hexafluorbenzol), TCNB (Tetracyanobenzol) und DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) (Abbildung 99) zu der Pinzette **Z-63** in Lösung gegeben. Die ^1H NMR Spektren von **Z-63** und **Z-63**·HFB mit steigender Konzentration von HFB, sind in Abbildung 101 gezeigt. Bei Zugabe von 10 Äquivalenten HFB zu **Z-63** ist keine Verschiebung der Signale sichtbar. Erst ab 100 Äquivalenten ist eine geringe Verschiebung der Signale erkennbar. Die sich verschiebenden Signale geben Auskunft darüber, in welchem Bereich der Gast bindet. Hier werden die Signale der Bindungseinheit 3,5-Dimethoxyphenyl verschoben, sowie das Proton H-C(14). Aufgrund der räumlichen Nähe zwischen

Pinzette und Gast werden Protonen unterschiedlich stark beeinflusst und die chemische Verschiebung ändert sich. Zwar korreliert die chemische Verschiebung nicht direkt mit der Stärke der Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast, da jedoch erst bei Zugabe von 100 Äquivalenten von HFB eine Verschiebung der Signale beobachtbar wurde, wird nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Z-63 und HFB vermutet. Die Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) der Protonen H-C(20), H-C(24), H-C(29) und H-C(33) betrug bei Zugabe von 100 Äquivalenten HFB 0,022 ppm.

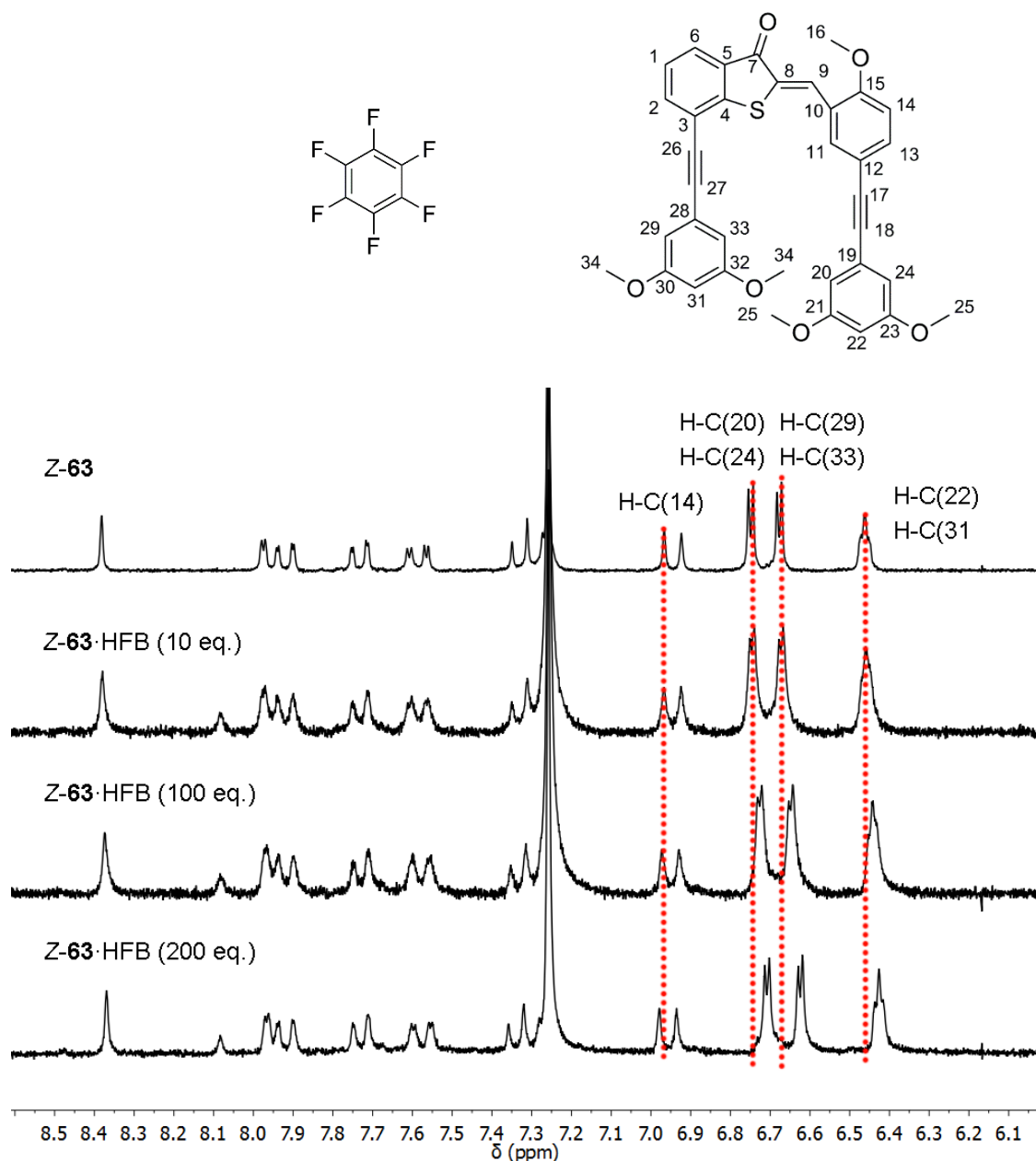


Abbildung 101: Strukturformel von Z-63 und HFB mit Protonennummerierung zur Signalzuordnung sowie ^1H NMR Spektren von reinem Z-63 und Z-63 in Gegenwart steigender Konzentrationen von HFB in CDCl_3 . Die gestrichelten Linien zeigen die Verschiebung der Signale im Vergleich zu ihrer ursprünglichen Position an.

Auch bei Zugabe von DDQ zur Pinzette **Z-63** in Toluol- d_8 sind nur geringe Änderungen der chemische Verschiebungen der Protonensignale (H-C(20), H-C(24), H-C(29) und H-C(33): $\Delta\delta = 0,041$ ppm) ab 20 Äquivalenten Gast sichtbar. Interessanterweise zeigt auch H-C(1) eine Verschiebung, was auf nicht selektive Bindung deuten könnte. Bei Zugabe von DDQ verfärbte sich die Lösung dunkel, ein möglicher Ladungstransfer kann die Ursache sein. DDQ kann Ladungstransferkomplexe mit Elektronendonoren wie zum Beispiel 4-Aminoanilin ausbilden, eine Verfärbung der Lösung ist dafür charakteristisch.^[361] Die Pinzette konnte in Gegenwart von DDQ bei Bestrahlung mit 420 nm isomerisiert werden, jedoch war das erreichte *Z/E*-Verhältnis im PSS mit Gast (45% *E*-Isomer) geringer als ohne Gast (74%).

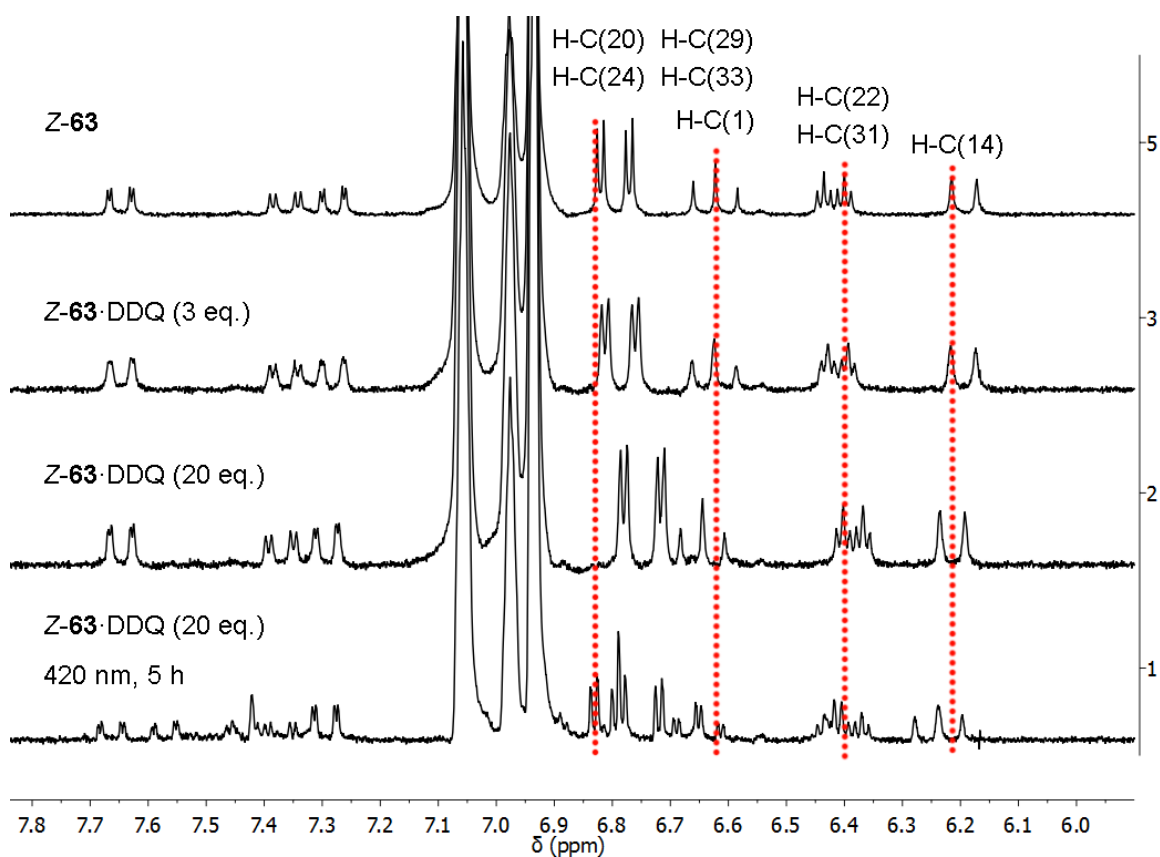


Abbildung 102: ^1H NMR Spektrum von **Z-63** und **Z-63** in Gegenwart steigender Konzentrationen von DDQ in Toluol- d_8 . Eine Verschiebung der entsprechenden Signale wurde durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Bei Zugabe von TCNB zu **Z-63** in CD_2Cl_2 wurden noch geringere Änderungen der chemischen Verschiebungen festgestellt. Erst bei 50 Äquivalenten wurde eine Verschiebung der Signale von 0,008 ppm beobachtet. Ohne Gast wurde bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 435 nm nach 30 min 74% *E*-Isomer in CD_2Cl_2 erhalten. Bei der Rückisomerisierung mit 515 nm wurden 85% *Z*-Isomer gebildet.

16.1.2 Eigenschaften von **64** und Bindung von elektronenarmen Gästen

Da bei der Zugabe von elektronenarmen Gästen zu **Z-63** nur eine geringe Interaktion festgestellt wurde, wurden an den Bindungseinheiten elektronenreichere Dimethylaminogruppen substituiert. Durch die erhöhte Donorstärke wurde erwartet, dass eine stärkere Interaktion zwischen Wirt und Gast generiert werden könnte. Bei Zugabe von TCNB im 90fachen Überschuss zu **Z-64** in Toluol-*d*₈ wurde eine sehr geringe Änderung der chemische Verschiebung ($< 0,005$ ppm) beobachtet. Daher wurden keine weiteren Gäste zur Ausbildung eines Komplexes getestet. Bei einer Bestrahlung der Pinzette **Z-64** in Benzol-*d*₆ mit einer Wellenlänge von 435 nm für 40 min wurde 67% *E*-Isomer im PSS erhalten. Bei der Rückisomerisierung (530 nm, 50 min) wurden 75% *Z*-Isomer erreicht.

16.1.3 Eigenschaften von **65** und Bindung von elektronenarmen Gästen

Pinzette **Z-65** enthält Methoxysubstituierte Naphthalene als Bindungseinheiten. Aufgrund des größeren Ringsystems sollten stärkere polare aromatische Wechselwirkungen zwischen Pinzette und Gast ausgebildet werden. Jedoch war diese Pinzette in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Benzol-*d*₆ und CD₂Cl₂ konnte diese in geringen Mengen gelöst werden. Die Löslichkeit konnte auch durch Zugabe des Gastes TCNB oder Bestrahlung und einer damit verbundenen Doppelbindungsisomerisierung nicht erhöht werden. Bei Zugabe von TCNB im Überschuss zu **Z-65** in Benzol-*d*₆ wurde eine sehr geringe Verschiebung der Signale im ¹H-NMR Spektrum von 0,007 ppm festgestellt. Eine Kristallstruktur wurde von **65** erhalten, mit einem Chlor-Atom an einem Naphthalen (Abbildung 103). Das Molekül liegt als *E*-Isomer in der Kristallstruktur vor und ist planar, was zu der Annahme führt, dass die Pinzette aufgrund von polaren aromatischen Wechselwirkungen stapeln kann und somit unlösliche Aggregate ausbildet.

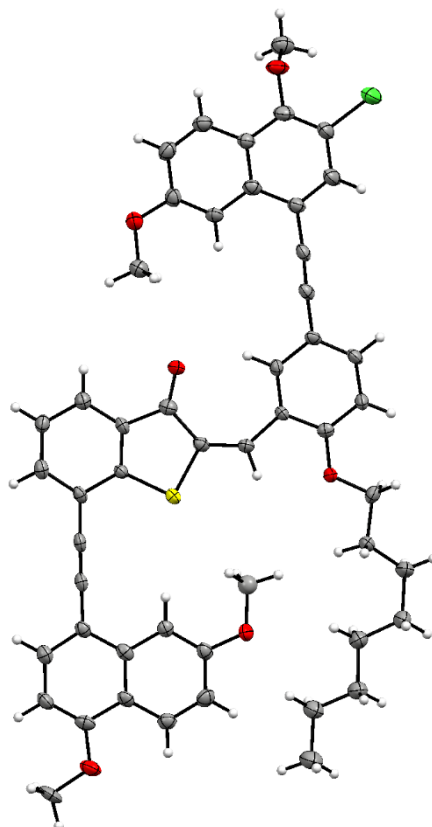


Abbildung 103: Kristallstruktur des *E*-Isomers von **65**. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, N blau, Cl grün.

16.1.4 Eigenschaften von **66**

Des Weiteren wurde eine molekulare Pinzette synthetisiert, die Dimethylaminogruppen an den Naphthalen-Bindungseinheiten enthält. Eine Kristallstruktur von *Z*-**66** ist in Abbildung 104 abgebildet. Die Naphthalene stehen hier T-förmig zueinander. Bei Zugabe von 10 Äquivalenten TCNB zu *Z*-**66** in CD_2Cl_2 wurde keine chemische Verschiebung von Protonen der Naphthalen-Bindungseinheiten beobachtet. Erst im ca. 40fachen Überschuss verschoben sich die Protonen um bis zu 0,008 ppm. Bei Zugabe von DDQ in CD_2Cl_2 verfärbte sich die Lösung schwarz. Ein möglicher Ladungstransfer kann die Ursache dafür sein.^[361] Bei der *Z/E*-Isomerisierung in CD_2Cl_2 wurden bei Bestrahlung von **66** ohne Gast mit einer Wellenlänge von 420 nm nach 95 min im PSS nur 15% *E*-Isomer erhalten.

Auch in Toluol- d_8 fand bei Zugabe von DDQ zu *Z*-**66** vermutlich ein Ladungstransfer statt.^[361] Durch Hinzufügen von 10 Äquivalenten TCNB in Toluol- d_8 wurde keine Verschiebung der Signale im ^1H -NMR Spektrum beobachtet. In Toluol- d_8 wurde *Z*-**66** mit einer Wellenlänge von 420 nm bestrahlt, nach 60 min wurde 73% *E*-Isomer erhalten. Anschließend wurde TCNB im großen Überschuss (ca. 80 Äq.) zugefügt. Daraufhin wurde eine geringe Verschiebung der Signale des *Z*- ($\Delta\delta = 0,005$ ppm) und *E*-Isomers ($\Delta\delta = 0,009$ ppm) erhalten, beide Isomere bilden schwache Komplexe mit TCNB aus. Bei der

Z/E-Isomerisierung ohne Gast wurde in Toluol-*d*₈ im Vergleich zu CD₂Cl₂ ein höherer Anteil an *Z*-Isomer im PSS erhalten. In Toluol-*d*₈ wurden bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 435 nm nach 75 min 73% *E*-Isomer erreicht, bei der *E/Z*-Isomerisierung mit 515 nm nach 60 min 70% *Z*-Isomer.

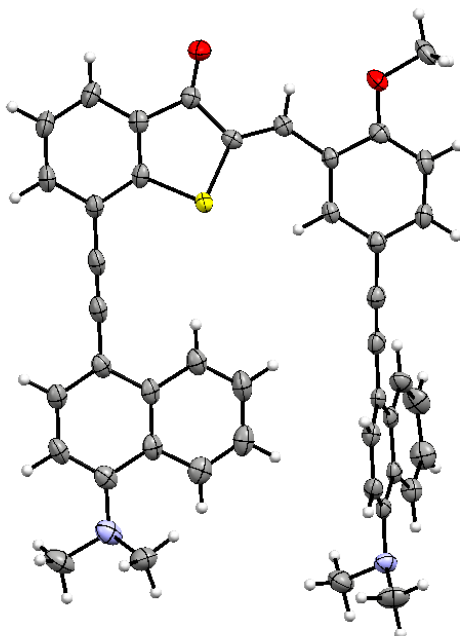


Abbildung 104: Kristallstruktur von **Z-66**. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, N blau.

HTIs beinhalten eine frei drehbare C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment, wie sie auch in der Pinzette **Z-66** vorhanden ist. Daher kann **Z-66** in zwei Rotationsisomere vorliegen, wie in Abbildung 105 gezeigt ist. In CD₂Cl₂ wurde ein NOESY-NMR-Spektrum aufgenommen, um Informationen über die bevorzugte Konformation zu erhalten. Dabei ist weder eine Kopplung zwischen H-C(9) und H₃-C(16) (hellgrüne Pfeile in Abbildung 105) noch zwischen H-C(9) und H-C(11) sichtbar. Dies ist ein erster Hinweis, dass die unerwünschte Konformation tatsächlich nicht populiert ist in Lösung. Jedoch ist eine Kopplung zwischen H-C(14) und H₃-C(16) vorhanden, die Methoxygruppe ist wie in der Kristallstruktur (Abbildung 104) zum Proton 14 gedreht. Weitere Informationen über die Struktur der Pinzette in Lösung konnte aus dem NOESY-NMR-Spektrum nicht erhalten werden.

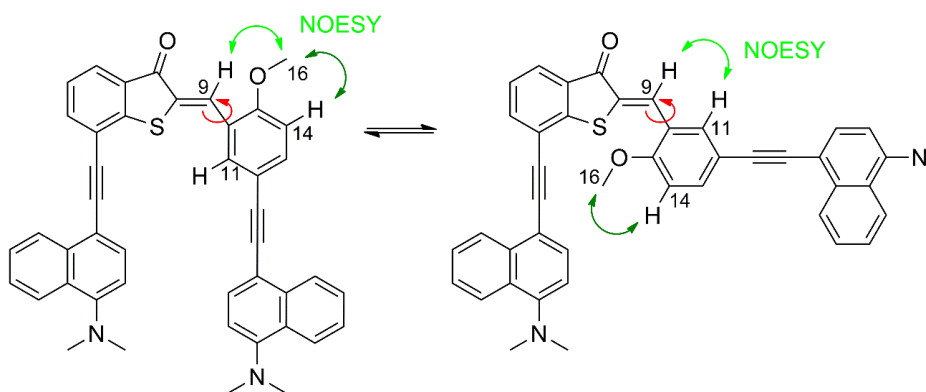


Abbildung 105: Durch die frei drehbare C–C-Einfachbindung kann die Pinzette **Z-66** in den hier gezeigten Rotationsisomeren vorliegen. Die Präorganisation durch die Methoxygruppe in *ortho*-Position am Stilbenfragment sollte die Struktur links bevorzugen. Durch die Abwesenheit der Kreuzsignale zwischen Proton 9 und 11 im NOESY-NMR-Spektrum wurden Hinweise gefunden, dass die rechts gezeigte in Lösung nicht vorliegt.

16.1.5 Diskussion

Eine starke Wechselwirkung der elektronenarmen Gästen HFB, TCNB und DDQ mit den Acetylen-Pinzetten **Z-63** – **Z-66** wurde in Lösung nicht beobachtet. Bei Zugabe von DDQ fand wahrscheinlich ein Ladungstransfer statt. Bei Zugabe der Gäste in starkem Überschuss zu den Pinzetten konnte nur eine geringe Verschiebung der Signale der jeweiligen Bindungseinheiten im ^1H NMR Spektrum festgestellt werden. Daher wurden keine weiteren Versuche wie Job Plot (Bestimmung der Bindungsstöchiometrie) oder ^1H -NMR-Titration (Ermittlung der Bindungskonstante) durchgeführt. Elektronenreichere Gruppen als Methoxysubstituenten an Phenyl- oder Naphthalen-Bindungseinheiten hatten nur geringe Effekte auf die Verschiebung der Wirt-Protonensignale in den ^1H -NMR Spektren bei Zugabe von Gästen.

Dimitra Pournara untersuchte in ihrer Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von *Henry Dube* mögliche Wechselwirkungen von elektronenarmen Gästen und Bis-HTI-Pinzetten, deren Bindungseinheiten über Acetylene an den Bis-HTI gebunden sind (Abbildung 106).^[362] Bei diesen Bis-HTIs kann das Molekül in der *Z,Z*-, *E,Z*-, *Z,E*- oder *E,E*-Konfiguration vorliegen. Nur in der *E,Z*-Konfiguration könnten Gäste gebunden werden. Bei Zugabe von TCNQ oder HFB wurde auch hier nur eine geringe Änderung der Verschiebung der Signale der Bindungseinheiten festgestellt, was jedoch auch an dem geringen Anteil an bindendem Isomer (*E,Z*-Konfiguration) in einem Gemisch aus verschiedenen vorliegenden Isomere liegen könnte. Eine weitere Erklärung für die geringe Wechselwirkung zwischen Gast und Pinzetten ist die freie Drehbarkeit der C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment sowie der Acetylen-Einheiten (Abbildung 106). Daher liegt das Molekül in Lösung nicht, wie abgebildet in einer starren Konformation vor, was eine Bindung von Gästen durch aromatische Wechselwirkungen erschwert.

Aus den hier erhaltenen Ergebnissen, sowie denen von *Dimitra Pournara* kann gefolgert werden, dass eine Bindung zwischen den Pinzetten Z-**63** – Z-**66** und elektronenarmen Gästen in Lösung nur in einem geringen Maße vorhanden ist. Die freie Drehbarkeit der C–C-Bindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment sowie die Drehbarkeit um die Acetylen-Einheiten erschwert entropisch die Ausbildung einer stabilen Bindungskavität und führt somit zu kleinen Bindungskonstanten zwischen den Pinzetten und den Gästen. Als Konsequenz aus den Ergebnissen muss die Präorganisation erhöht, d. h. die Anzahl an frei drehbaren Bindungen vermindert werden. Viele verschiedene Konfigurationen der Pinzetten erhöhen wahrscheinlich zusätzlich die entropischen Verluste bei Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast.

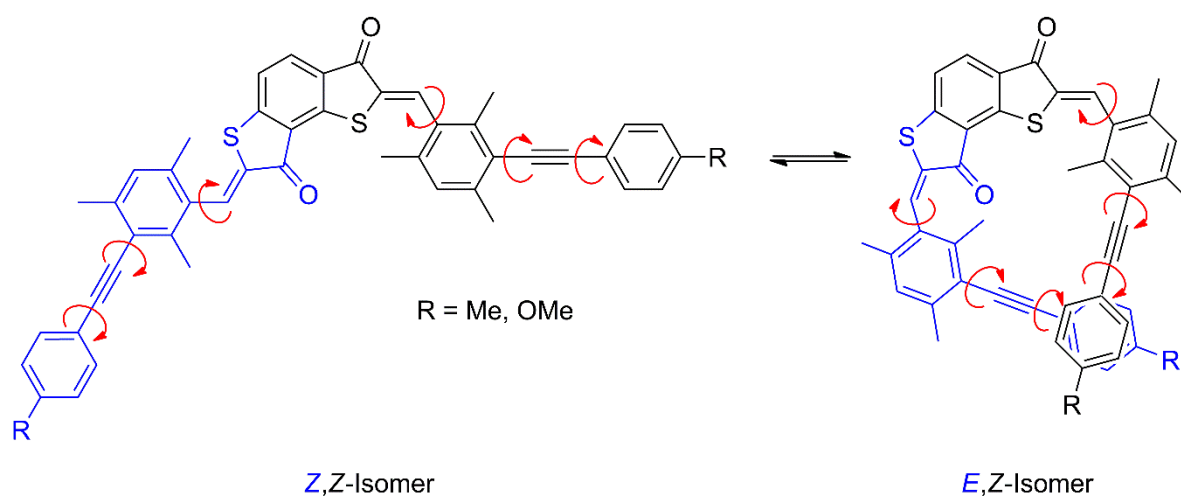


Abbildung 106: Molekulare Pinzetten, die von *Dimitra Pournara* hergestellt wurden. Mit diesen Pinzetten wurde keine Bindung mit TCNQ und HFB in Lösung gefunden. Die frei drehbaren Bindungen sind durch rote Pfeile dargestellt. Nur in der hier gezeigten *E,Z*-Konfiguration kann ein Gast gebunden werden.

16.2 Zweite Generation der HTI basierten Pinzetten

Bei der zweiten Generation von molekularen Pinzetten wurde das Konzept der Präorganisation verbessert. Daher besteht die Bindungseinheit aus einem elektronenreichen Biphenyl mit zwei Methoxygruppen an den terminalen Aromaten. Aufgrund der zwei Methylgruppen in *ortho*-Positionen an der Verknüpfungsstelle zwischen HTI und Bindungseinheit ergibt sich ein Torsionswinkel zwischen diesen. Dadurch stehen sich die zwei Bindungseinheiten der Pinzette nun parallel gegenüber. Zwei verschiedene Pinzetten wurden synthetisiert, **67** kann in der *Z*-Konfiguration Gäste binden, **68** in der *E*-Konfiguration (Abbildung 107).

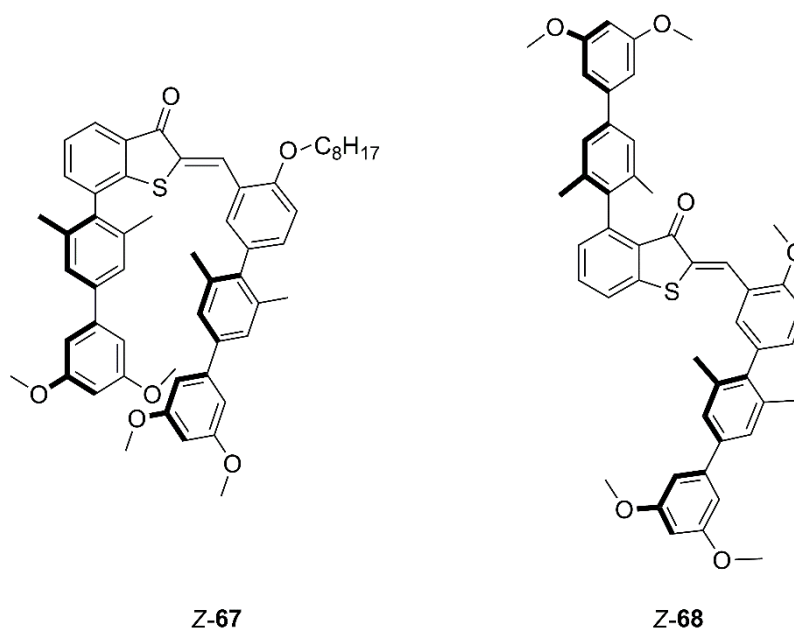


Abbildung 107: Zweite Generation von molekularen Pinzetten **Z-67** und **Z-68** mit Biphenyl-Einheiten als Bindungsstellen.

Die Pinzette **67** wurde so konzipiert, dass die Biphenyl-Bindungseinheiten nur in der *Z*-Konfiguration in nächster Nähe parallel angeordnet sind und somit Gäste durch polare aromatische Wechselwirkungen binden können. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (>400 nm) wird eine *Z/E*-Isomerisierung ausgeführt, die Bindungseinheiten räumlich weit voneinander entfernt, der Gast kann freigegeben werden. Bei Bestrahlung mit längerwelligem Licht (>500 nm) kann die Pinzette wieder in die bindende Konfiguration isomerisiert werden.

Die Pinzette **68** wurde komplementär entworfen und kann nur in der *E*-Konfiguration Gäste binden. Durch eine *Z/E*-Isomerisierung mit sichtbarem Licht (>400 nm) kann in den bindende Zustand geschaltet werden. Durch Bestrahlung mit längerwelligem Licht (>500 nm) soll wieder der nichtbindende Zustand erreicht werden und der Gast wird freigegeben.

16.2.1 Eigenschaften von **67** und Bindung von elektronenarmen Gästen

Im NOESY-NMR-Spektrum von **Z-67** in CD_2Cl_2 ist eine schwache Kopplung zwischen H-C(9) und H-C(11) vorhanden (Abbildung 109). In Abbildung 108 sind zwei möglichen Strukturen gezeigt, in denen die Pinzette aufgrund der Drehbarkeit der C-C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment vorliegen kann. In der Struktur rechts in der Abbildung tritt aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen dem Schwefel und der Alkoxygruppe eine Rotation um die Einfachbindung auf, was die Konjugation zwischen Stilbenteil und Thioindigoteil vermindert. Daher liegt das Molekül eher in der Vorzugskonformation links in der Abbildung 108 vor. In der Konformation wie rechts in

Abbildung 108 zeigt, kann die Pinzette keine Gäste binden. Die im NOESY-NMR-Spektrum sichtbare Kopplung zwischen H-C(9) und H-C(11) könnte allerdings auch von der Struktur links in der Abbildung 108 verursacht werden. Da keine weiteren Kopplungen die Präsenz der gewünschten Konformation direkt anzeigen, kann über die Lage der zwei Bindungseinheiten zueinander daher keine absolut zuverlässige Aussage getroffen werden.

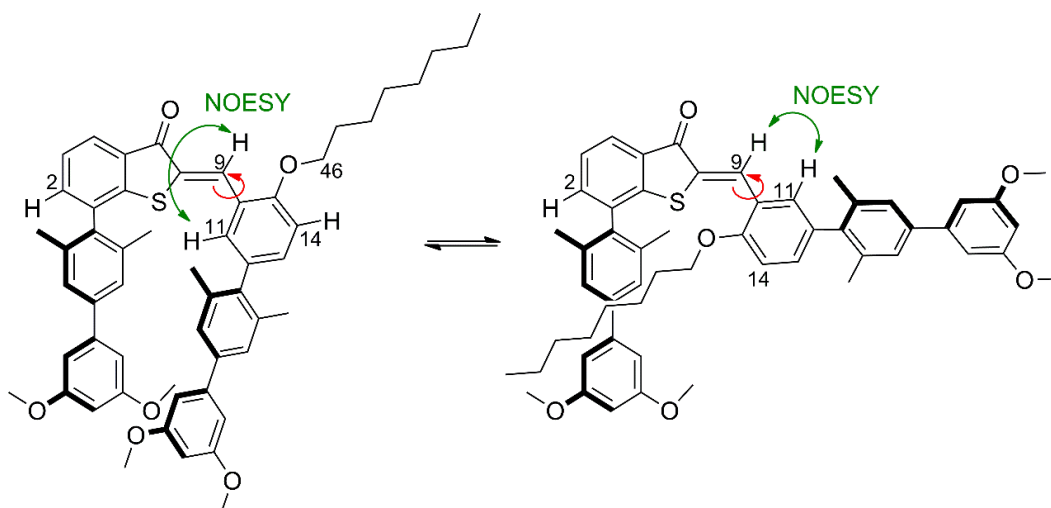


Abbildung 108: Durch die freie Drehbarkeit der C–C-Einfachbindung zwischen Stilben- und Thioindigofragment kann die Pinzette Z-67 in zwei Rotationsisomere vorliegen, wie hier gezeigt ist. Nur die linke Struktur kann Gäste binden. Die beobachtete NOESY-Kopplung zwischen H-C(9) und H-C(11) wurden durch grüne Pfeile verdeutlicht.

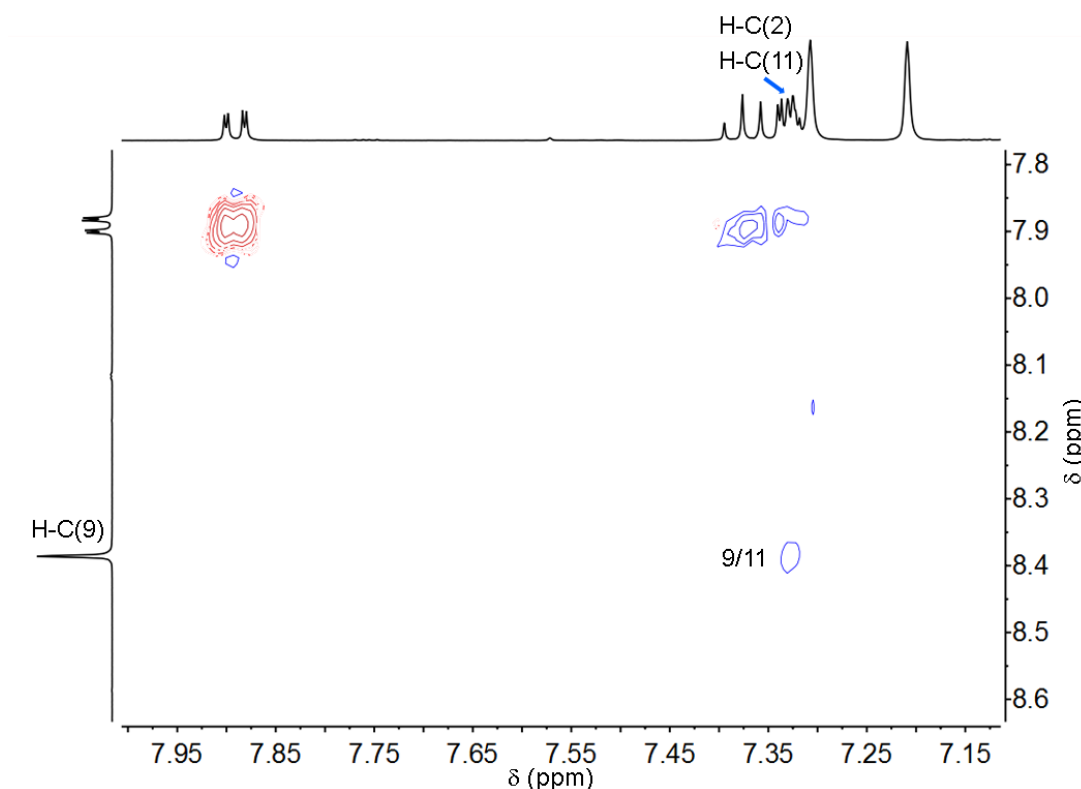


Abbildung 109: NOESY-NMR-Spektrum von **Z-67** in CD_2Cl_2 (400 MHz, 27 °C). Eine schwache Kopplung zwischen H-C(9) und H-C(11) ist vorhanden. Die Signale im ^1H -NMR Spektrum von H-C(2) und H-C(11) sind überlagert, jedoch ist eine Kopplung aufgrund der großen Entfernung zwischen H-C(2) und H-C(9) nicht möglich. Das Signal muss durch die Kopplung zwischen H-C(9) und H-C(11) verursacht werden.

Bei Bestrahlen von **67** in CD_2Cl_2 ohne Gast wurde mit einer Wellenlänge von 420 nm nach 60 min 81% *E*-Isomer erreicht, bei Bestrahlung mit 515 nm nach 60 min 83% *Z*-Isomer.

Verschiedene elektronenarme Gäste wurden zu einer Lösung von **Z-67** in CD_2Cl_2 gegeben um eine mögliche Bindung zwischen diesen zu überprüfen. Für die Abschätzung der polaren aromatischen Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt wurde der Unterschied der chemischen Verschiebung von Pinzettensignalen in Abwesenheit und nach Zugabe eines Gastes $\Delta\delta$ experimentell bestimmt. In Tabelle 43 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 43: Verschiedene Gäste wurden zu **Z-67** in CD_2Cl_2 gegeben. Die Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ entspricht der Differenz der chemischen Verschiebung von indikativen Protonensignalen von **Z-67** in Abwesenheit und Gegenwart der angegebenen Äquivalente Gastmolekül, bestimmt durch ^1H -NMR Spektroskopie. $\Delta\delta$ wurde für Proton H-C(40) und H-C(44) sowie H-C(25) und H-C(29) bestimmt. In Klammern wurde angegeben, wie viele Äquivalente vom Gast zugegeben wurden. Wenn keine Äquivalente-Angaben gemacht wurden, konnte keine Aussage getroffen werden, da zum Beispiel einige Gäste keine integrierbare Protonensignale besitzen.

Gast	Lösungsmittel	$\Delta\delta$ / ppm
1,5-DNA (0,17 Äq.)	CD_2Cl_2	0,003
1,8-DNA (0,5 Äq.)	CD_2Cl_2	0,007
TNT (Überschuss)	CD_2Cl_2	0,028
TCNB (Überschuss)	CD_2Cl_2	0,035
DDQ	CD_2Cl_2	0,222
NTD (0,15 Äq.)	CD_2Cl_2	0,019
TCNQ	CD_2Cl_2	0,010
CAN	CD_2Cl_2	0,070
92 (Überschuss)	Aceton- d_6	0,065
99 (0,75 Äq.)	CD_2Cl_2	0,043
100 (Überschuss)	CD_2Cl_2	0,220

1,5-Dinitroanthrachinon (1,5-DNA) ist in CD_2Cl_2 schlecht löslich. Nur ca. 0,17 Äquivalente von 1,5-DNA gegenüber **Z-67** befanden sich in Lösung. Die Änderung der chemische Verschiebung in den ^1H -NMR Spektren war daher nur sehr gering (0,003 ppm). Die Löslichkeit von 1,8-Dinitroanthrachinon (1,8-DNA) war etwas besser, die Verschiebung in den ^1H -NMR Spektren betrug bei Zugabe von ca. 0,5 Äquivalente von 1,8-DNA gegenüber **Z-67** nur 0,007 ppm.

Nur DDQ und 9-(Dicyanomethylen)-2,4,7-trinitrofluorenon (**100**, siehe Abbildung 99) verursachen bei Zugabe zur Pinzette eine große chemische Verschiebung der Signale in CD_2Cl_2 . Bei Zugabe von DDQ zu **67** verfärbt sich die Lösung dunkelgrün, was durch einen möglichen Ladungstransfer von der Pinzette auf den Akzeptor DDQ verursacht werden kann.^[361] Trotzdem wurde bei Bestrahlung dieser Lösung mit Licht einer Wellenlänge von 420 nm nach 30 min 72% *E*-Isomer erhalten, dieser Wert ist jedoch geringer als derjenige für die reine Pinzette **Z-67**.

Aufgrund der starken Änderung der chemischen Verschiebung bei Zugabe von 9-(Dicyanomethylen)-2,4,7-trinitrofluorenon (**100**) wurde ein Job Plot durchgeführt (Abbildung 110). Der Job-Plot dient dazu, die Bindungsstöchiometrie von Wirt-Gast-Systemen zu bestimmen. Die Durchführung und Erläuterung der Methode ist im Kapitel 18.2.11 gegeben. Das Maximum der Kurve liegt bei 0,5 auf der x-Achse, was einer 1:1 Bindungsstöchiometrie entspricht. Jedoch kann bei einem Maximum der Kurve bei 0,5 auch eine 2:2 Stöchiometrie vorliegen. Weitere Berechnungen wie sie von *Olson et al.*

vorschlugen, schließen darauf, dass ein 1:1 Wirt-Gast-Verhältnis vorliegt.^[363] Dazu wurde die x-Achse auf eins normiert und die Summe $\Sigma c/c_{\max}$ gebildet. Beträgt diese bei 11 Datenpunkten 6,60, liegt eine 1:1 Bindung vor. Bei Abweichungen kann eine 2:2 Stöchiometrie vorliegen. In der Literatur wurde zwar oft aus der Form der Kurve die Bindungskonstante abgeschätzt, jedoch wird davon abgeraten, da der Job Plot viele Fehlerquellen birgt.^[363-364] Für eine genauere Bestimmung der Bindungskonstante muss eine Titration durchgeführt werden.

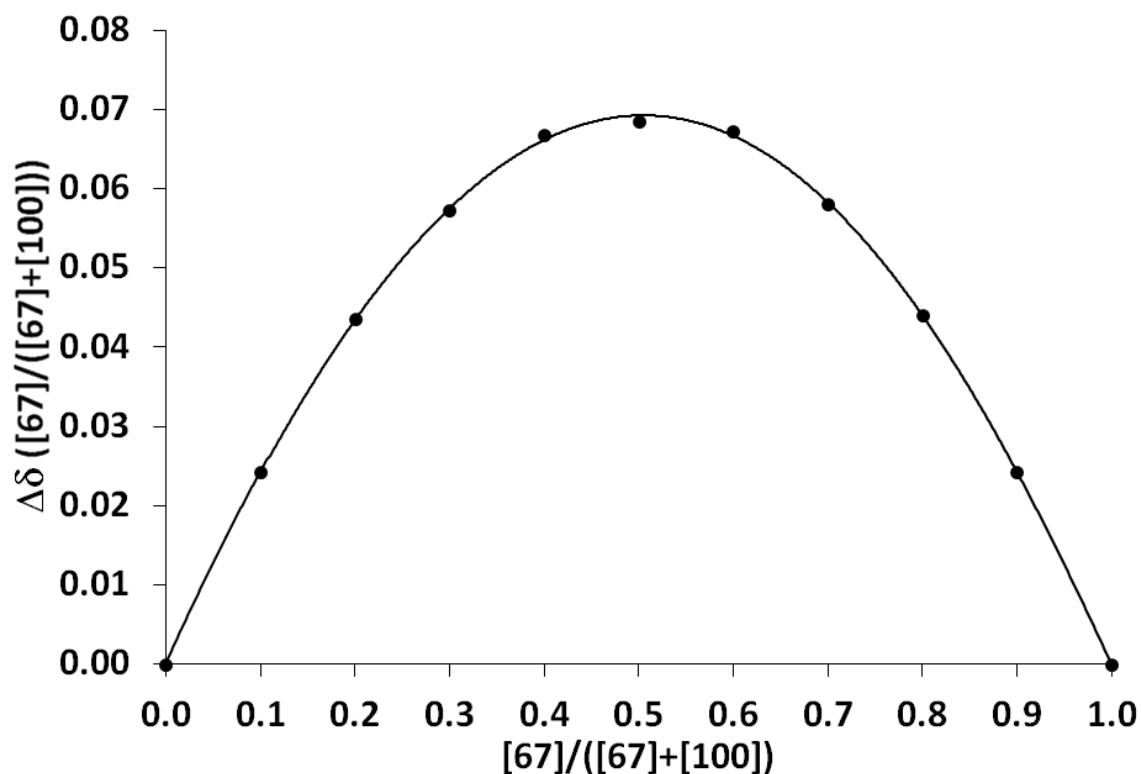


Abbildung 110: Job Plot für die supramolekulare Bindung zwischen Z-**67** und Gast **100**. Auf der y-Achse wurde Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ mit dem Term $([67]/([67]+[100]))$ multipliziert und gegen $[67]/([67]+[100])$ (x-Achse) aufgetragen.

16.2.2 Eigenschaften von **68** und Bindung von elektronenarmen Gästen

Des Weiteren wurde die Pinzette **68** synthetisiert, die elektronenarme Gäste in der *E*-Konfiguration binden soll. Eine Kristallstruktur der *Z*-Konfiguration der Pinzette ist in Abbildung 111 gezeigt. Hier ist sichtbar, dass die Biphenyl-Einheiten gegenüber der Schalteinheit des HTIs um 83° verdreht sind - die intendierte Präorganisation also funktioniert. Die Biphenyl-Einheiten selbst besitzen einen Torsionswinkel von 37°.

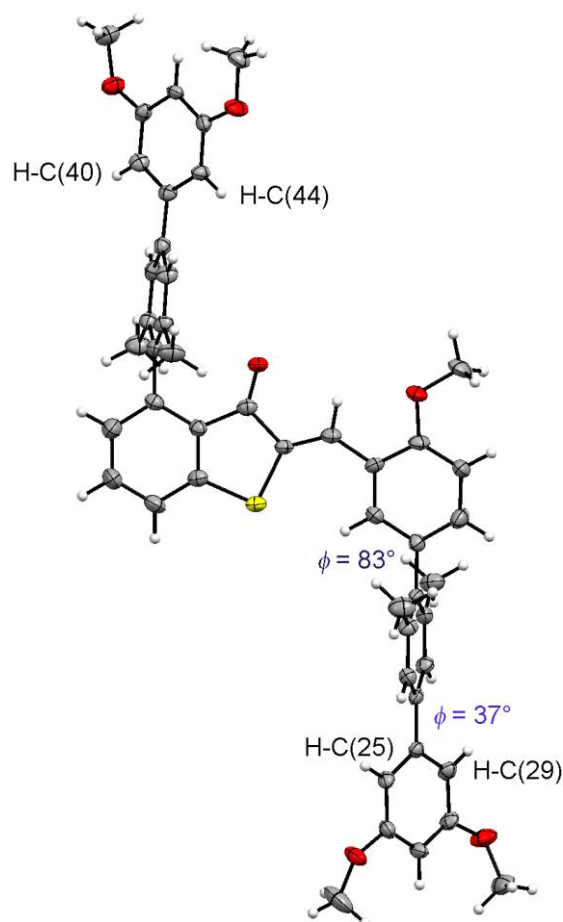


Abbildung 111: Kristallstruktur der Pinzette *Z*-**68**. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb.

Bei Bestrahlung in CD₂Cl₂ mit einer Wellenlänge von 420 nm wurden 67% *E*-Isomer erhalten, die Rückisomerisierung mit 505 nm lieferte 79% *Z*-Isomer. Bei Zugabe von TCNB zu *E*-**68** in CD₂Cl₂ Lösung verschoben sich einige Signale im ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 112). Die Signale des *E*-Isomers konnten bisher nicht gänzlich zugeordnet werden, NMR Spektren von reinem *E*-Isomer wären dafür erforderlich. Die Signale H-C(25), H-C(29) und H-C(40), H-C(44) des *E*-Isomers verändern sich

unterschiedlich, entweder haben sich die Protonen H-C(25), H-C(29) oder H-C(40), H-C(44) um 0,056 ppm verschoben. Das zweite Signal der Protonen H-C(25), H-C(29) oder H-C(40), H-C(44) hat sich nur um 0,008 ppm verschoben. Aufgrund der unterschiedlichen Verschiebung der Signalsätze kann sich das TCNB eventuell dabei nicht innerhalb der Bindungskavität, sondern außerhalb befinden. Auch die Signale der Z-Isomere (Abbildung 112, blaue Linien) zeigen eine geringe Verschiebung bei Zugabe von TCNB.

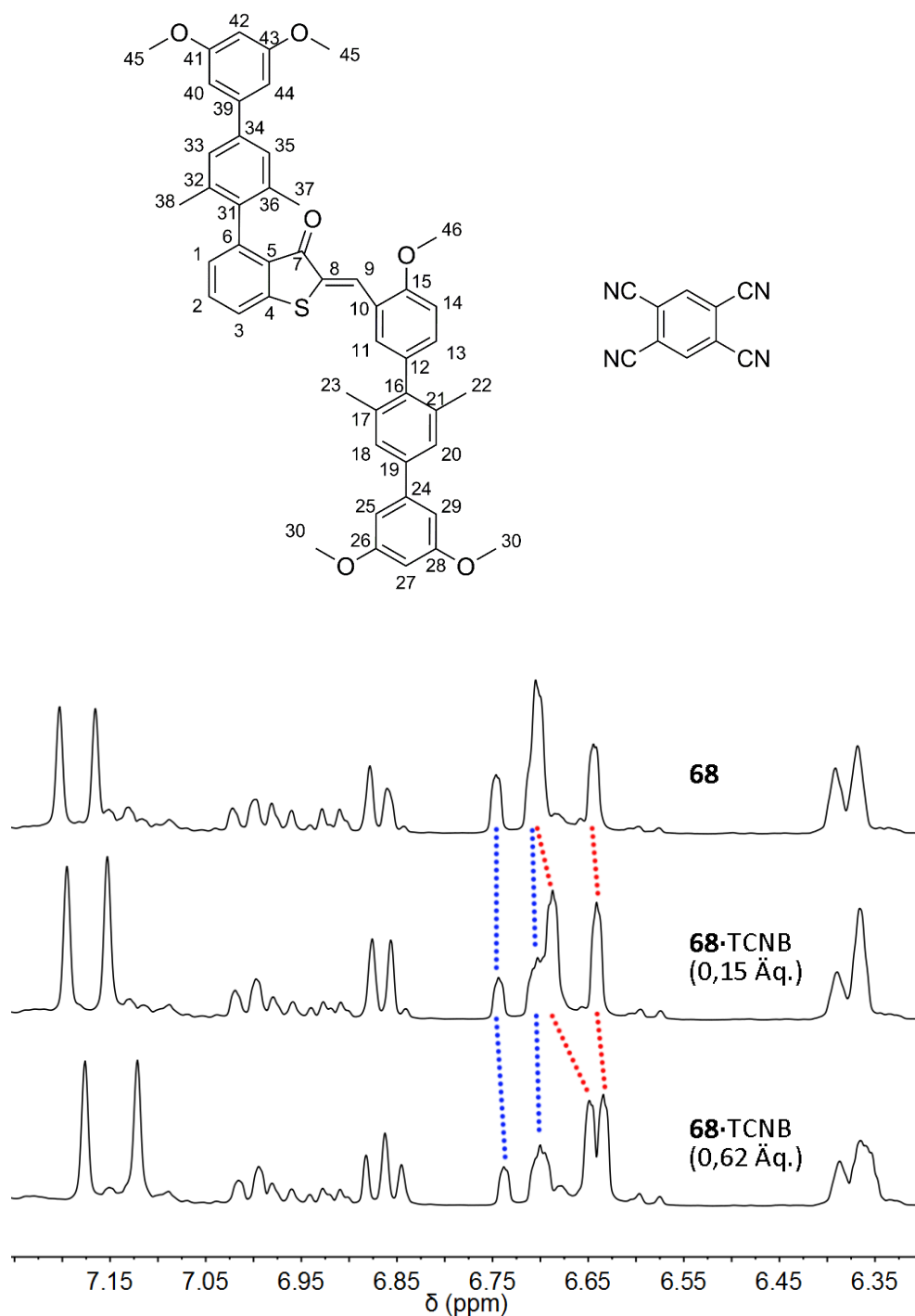


Abbildung 112: ^1H NMR Spektrum einer Isomerenmischung von reinem **68** und einer Isomerenmischung von **68** in Gegenwart verschiedener Äquivalente TCNB in CD_2Cl_2 . Eine Verschiebung der Signale der Z-Isomere (blau) und E-Isomere (rot) wurden durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Verschiebung wurde anhand der Protonen H-C(25) und H-C(29) sowie H-C(40) und H-C(44) markiert. Eine unterschiedliche Verschiebung ist hier sichtbar.

16.2.3 Diskussion

Die Pinzetten der zweiten Generation **67** und **68** besitzen zwei Biphenyl-Bindungseinheiten mit weniger Freiheitsgrade als die erste Generation. Wie in der Kristallstruktur von **68** sichtbar ist, sind die

Bindungseinheiten gegenüber der planaren Schalteinheit des HTIs um 83° verdreht (Abbildung 111). Weitere NMR-Spektroskopie Experimente wie zum Beispiel NOESY-NMR-Spektren helfen nicht bei der Strukturaufklärung. So kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Bindungseinheiten der *Z*-Konfiguration von **67** durch die Präorganisation der Methoxygruppe, in *ortho*-Position am Stilbenfragment, parallel zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 108). Viele verschiedene elektronenarme Gäste wurden für eine Bindung zu *Z*-**67** getestet, jedoch wurden nur bei Zugabe von DDQ und TNF (**100**) große Änderungen der chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR Spektren in CD_2Cl_2 beobachtet. Durch Zugabe von DDQ wird wahrscheinlich einen Ladungstransfer von **67** auf DDQ stattfinden.^[361] Ein Job-Plot wurde von *Z*-**67** und **100** durchgeführt, ein 1:1 Wirt-Gast-Verhältnis liegt hier vor. Bindungskonstanten wurden bisher noch nicht bestimmt. Bei dem Komplex *E*-**68**·TCNB könnte TCNB nicht innerhalb der Bindungskavität gebunden sein. Zur weiteren Untersuchung des Komplexes müssten zusätzliche Experimente durchgeführt werden und verschiedene elektronenarme Gäste auf eine mögliche Interkalation getestet werden. Aufgrund vermutlich relativ schwacher Wechselwirkungen wurde in dieser Arbeit jedoch davon abgesehen.

16.3 Dritte Generation der HTI basierten Pinzetten

Die folgenden Messungen und Ergebnisse wurden bereits in *Nature Communications* veröffentlicht.^[7]

Um die Präorganisation weiter zu erhöhen, wurden indanon-basierte HTIs als Schalteinheit für die dritte Generation von molekularen Pinzetten verwendet. Somit kann kein weiteres Rotationsisomer der *Z*- oder *E*-Konfiguration vorliegen. Diese Pinzetten besitzen nur noch wenige Bindungen, die frei drehbar sind, wodurch die Bindungskonstante erhöht werden sollte. Die Einschränkung einer freien Drehbarkeit einer Bindung bringt laut *Zimmerman* eine Erhöhung freier Enthalpie (ΔG°) des gebildeten Komplexes um $0,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit sich (siehe Einleitung).^[365] In Abbildung 113 sind die Pinzetten **69** und **70** dargestellt. Dabei kann **69** nur in der *E*-Konfiguration Gäste binden, **70** nur in der *Z*-Konfiguration (Abbildung 114).

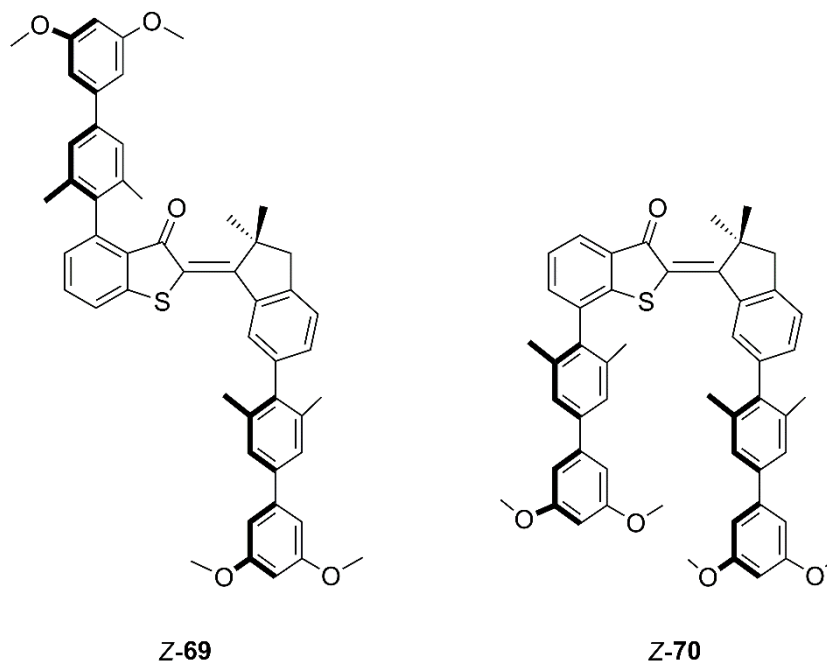


Abbildung 113: Die dritte Generation von molekularen Pinzetten besitzt eine indanon-basierte HTI-Schalteinheit. Dadurch werden die Präorganisation und die Bindungskonstante erhöht.

Durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge soll in einer Mischung beider Pinzetten eine gleichzeitige Konformationsänderung stattfinden, wie in Abbildung 114 gezeigt ist. Bei diesem sogenannten antiorthogonalen Schaltprozess beider Pinzetten, kann die gleiche Wellenlänge verwendet werden, um beide Pinzetten zu isomerisieren. Da *E*-69 und *Z*-70 Gäste binden können, könnte durch diese drastisch reduzierte Signalgebung eine komplexe Gastrelokation effizient in Lösung durch Licht gesteuert werden.

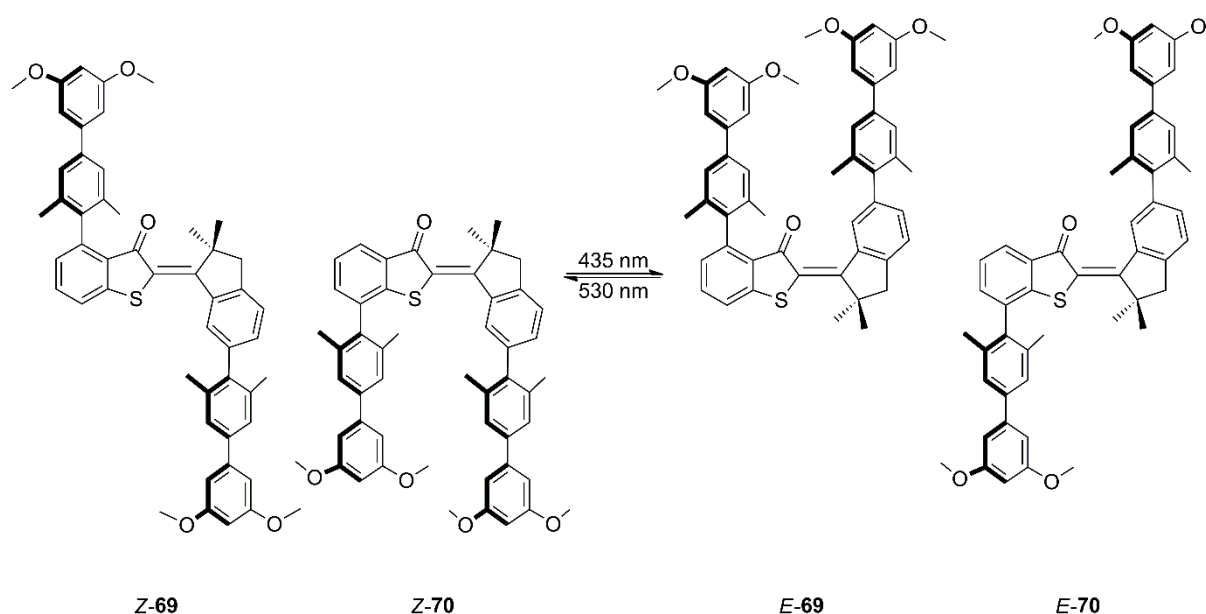


Abbildung 114: Antiorthogonales Schalten der molekularen Pinzetten **69** und **70** mit blauem (430 nm) und grünem (530 nm) Licht. Mehrere Prozesse können durch Bestrahlung mit Licht parallel gesteuert werden: Die nichtbindende Pinzette **Z-69** und die bindende Pinzette **Z-70** werden durch Bestrahlung mit 435 nm in die bindende Pinzette **E-69** und nichtbindende Pinzette **E-70** umgewandelt. Dadurch wird ein Gastmolekül von Pinzette **70** freigesetzt und durch Pinzette **69** gebunden. Der umgekehrte Prozess kann durch Bestrahlung mit 530 nm durchgeführt werden.

16.3.1 Konformationsanalyse

Eine Konformationsanalyse beider Pinzetten **69** und **70** wurde für jeweils beide Isomere in CDCl_3 Lösung durch ^1H -NMR Spektroskopie durchgeführt. Da eine thermische Gleichgewichtsreaktion zwischen *Z*- und *E*-Isomeren ohne starke energetische Bevorzugung eines isomeren Zustandes vorliegt, kann durch Erhitzen der Lösung kein reines *Z*- oder *E*-Isomer gewonnen werden. Kristallstrukturen von **69** oder **70** wurden bisher noch nicht erhalten. Um die Signale der NMR Spektren bestimmten Konfigurationsisomeren in Lösung zuzuordnen, wurden NOESY-NMR Spektren aufgenommen. Jedoch war keine Kopplung zwischen den Protonen sichtbar, die zur Aufklärung der Doppelbindungskonfiguration beitragen konnten. Allerdings wurde von **E-82** durch *Thomas Bartelmann* eine Kristallstruktur erhalten, die in Abbildung 115 gezeigt ist.

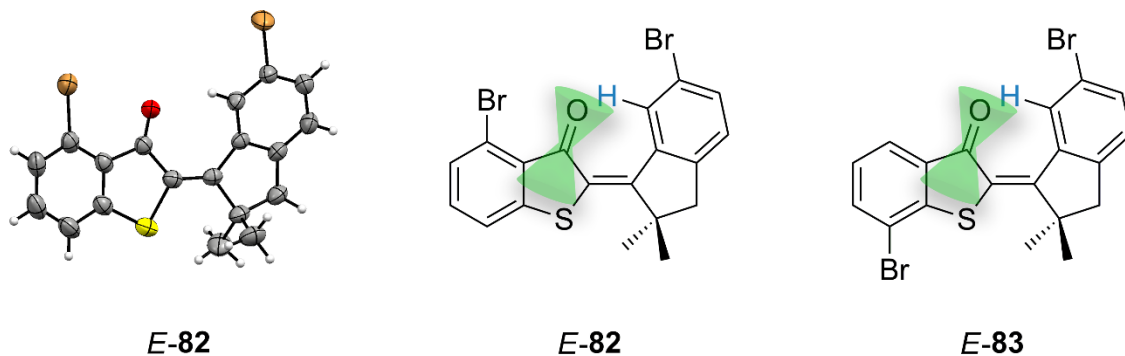


Abbildung 115: Die Kristallstruktur *E-82* wurde von *Thomas Bartelmann* erhalten. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, Br orange. Die Kristalle von *E-82* wurden in CDCl_3 gelöst und ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 116 gezeigt ist. Proton H-C(11) ist in den Strukturformeln von *E-82* und *E-83* blau markiert. Die chemische Verschiebung von Proton H-C(11) wird durch den Anisotropieeffekt des Carbonyls beeinflusst, welcher durch den grünen Doppelkegel dargestellt ist.

Von den Kristallen von *E-82* wurde ein ^1H -NMR Spektrum in CDCl_3 aufgenommen (Abbildung 116). Dadurch kann das ^1H NMR Signal von Proton H-C(11) bei 9,1 ppm dem *E*-Isomer in Lösung zugeordnet werden. Durch die unmittelbaren Nähe des Protons zur Carbonylgruppe des Thioindigofragments des HTIs, welches einen magnetischen Anisotropieeffekt besitzt, wird dieses Proton entschirmt und ist somit signifikant tieffeldverschoben (Abbildung 115).^[366] Das Proton H-C(11) von *Z-82* befindet sich nicht mehr im Anisotropiekegel des Carbonyls und ist somit im Vergleich zum *E*-Isomer hochfeldverschoben (8,2 ppm). Die analogen Signale von Proton H-C(11) der Moleküle **82** und **83** wurden daraufhin miteinander verglichen. Die Doppelbindungskonfiguration von **83** konnte unter der Annahme zugeordnet werden, dass die Signale der *E*-Isomere als auch der *Z*-Isomere den gleichen Trend zeigen. Die Signale der *E*-Isomere (blaue Signale, Abbildung 116) sind immer weiter tieffeldverschoben als die der *Z*-Isomere (grüne Signale). Aufgrund dieser Erkenntnisse können daher auch die analogen Signale von Proton H-C(14) (identisch mit H-C(11) von **82**) der Pinzetten **69** und **70** dem jeweiligen isomeren Zustand in Lösung zugeordnet werden. Proton H-C(14) von **69** wird in der *Z*-Konfiguration aufgrund der Entfernung nicht vom Carbonyl beeinflusst, jedoch beeinflusst nun der Ringstromeffekt der Biphenyl-Einheit dieses Proton (Abbildung 117). Im Vergleich zu *Z-82* ist das Signal von *Z-69* hochfeldverschoben (Abbildung 116). In der *E*-Konfiguration wird das Proton H-C(14) von **69** durch den Ringstromeffekt der zweiten Biphenyl-Einheit und der Anisotropie des Carbonyls beeinflusst (Abbildung 117), das Signal ist stark hochfeldverschoben im Vergleich zu *E-82* (Abbildung 116). Das Signal von H-C(14) von *Z-70* ist im Vergleich zu *Z-69* gering hochfeldverschoben, verursacht durch den zusätzliche Ringstromeffekt der beiden Biphenyl-Einheiten. In der *E*-Konfiguration von **70** wird das Proton aufgrund der Nähe des Carbonyls durch den Anisotropieeffekt und durch den Ringstromeffekt beeinflusst. Im Vergleich zu *E-83* ist das Proton H-C(14) geringfügig

hochfeldverschoben und befindet sich nun bei 8,8 ppm, ist aber im Vergleich mit *E*-**69** tieffeldverschoben (Abbildung 116).

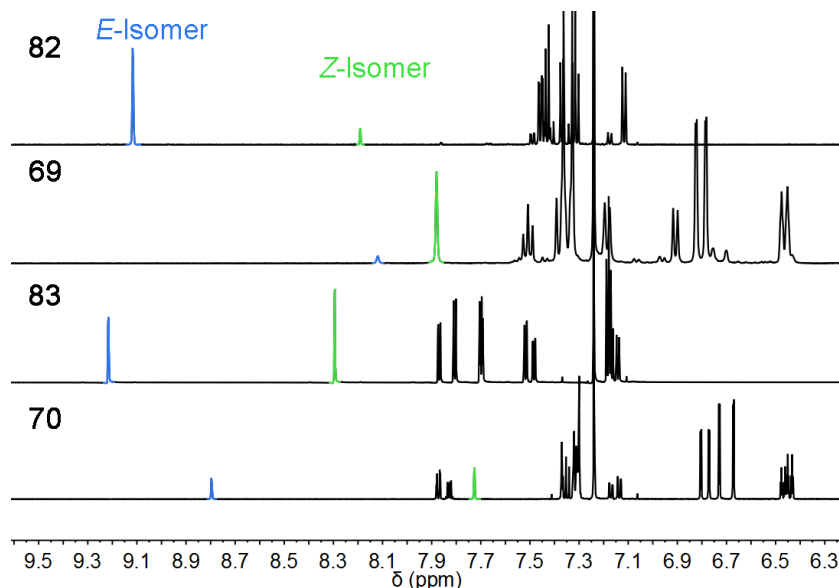


Abbildung 116: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR Spektren von **82** (600 MHz, 27 °C), **69** (400 MHz, 23 °C), **70** (600 MHz, 27 °C) und **83** (800 MHz, 27 °C) in CDCl_3 und Zuordnung zur jeweiligen Doppelbindungskonfiguration. Die Signale der *Z*-Isomere wurden grün, die der *E*-Isomere blau markiert. Isomerenmischungen sind gezeigt für bessere Vergleichbarkeit. Die Zuordnung von *E*-**82** wurde über Kristallstrukturanalyse ermöglicht. Die farblich markierten Protonen von **82** und **83** entsprechen den Protonen H-C(11), von **69** und **70** denen von H-C(14).

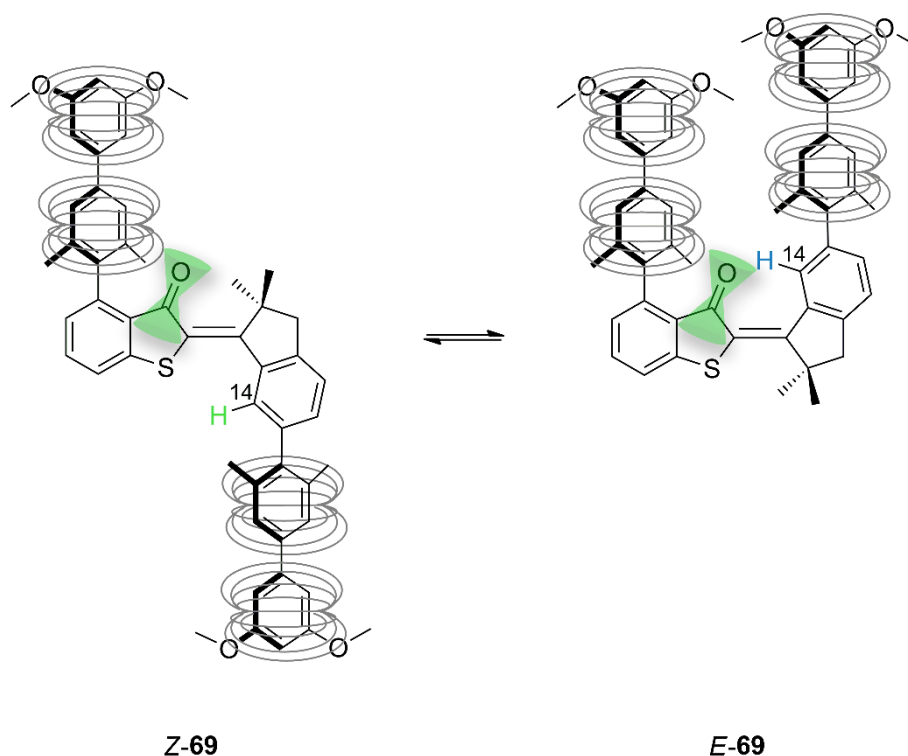


Abbildung 117: Die Biphenyl-Einheiten besitzen durch die Aromaten einen Ringstromeffekt (graue Ringe). Je nach räumlicher Orientierung eines Protons zu dem durch den Ringstrom induzierten Magnetfeld, ändert sich dessen chemische Verschiebung. Proton H-C(14) (grün: Z-**69**, blau: E-**69**) erfährt in der Z-Konfiguration nur einen geringen Einfluss durch den Ringstromeffekt. Durch die Z/E-Isomerisierung ändert sich die Geometrie und das Proton H-C(14) wird im E-**69** durch den Ringstromeffekt der Biphenyl-Einheiten und durch den magnetischen Anisotropieeffekt des Carbonyls (grünen Doppelkegel) stark beeinflusst.

Zusätzlich wurden die Extinktionskoeffizienten von **69** und **70** gemessen und sind in Abbildung 119 gezeigt. Bei Bestrahlung mit 435 nm wird das Absorptionsmaximum zu längeren Wellenlängen verschoben, bei Bestrahlung mit längerwelligen Licht (530 nm) wieder zu kürzeren Wellenlängen. Dieses Verhalten der positiven Solvatochromie liegt bei allen hier hergestellten HTIs vor und ist ein weiteres Indiz für die oben beschriebene ^1H NMR Zuordnung der Konformere. Ähnlich der Konformationsanalyse von verdrehten HTIs (Kapitel 7.1, 8.1, 10.2) kann durch die Verschiebung der Protonen H-C(14) von Z-**69** und Z-**70** im Vergleich zu den bromierten HTIs Z-**82** und Z-**83** gezeigt werden, dass die Biphenyl-Einheiten gegenüber dem HTI verdreht sind. Durch den Ringstromeffekt, wie in Abbildung 117 schematisch dargestellt ist, wird je nach Geometrie des Biphenyls das Proton H-C(14) entschirmt oder abgeschirmt (Abbildung 41, Teil A). Bei einer Verdrehung der Biphenyl-Einheiten wird das Protons H-C(14) abgeschirmt und somit hochfeldverschoben. Dieses Proton von Z-**69** und Z-**70** ist im Vergleich zu Z-**82** und Z-**83** hochfeldverschoben (Abbildung 116), daher müssen die Biphenyl-Einheiten gegenüber dem HTI verdreht sein.

16.3.2 Photophysikalischen Eigenschaften

Das Schaltverhalten der Pinzetten **69** und **70** wurde in CDCl_3 mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersucht. Die erreichten *Z/E*- und *E/Z*-Isomerenverhältnisse im PSS sind in Tabelle 44 zusammengefasst. Bei der *Z/E*-Isomerisierung und der *E/Z*-Isomerisierung wurden für **69** hohe Isomerenausbeuten im jeweiligen PSS erreicht. Die Pinzette **70** erreichte bei der *Z/E*-Isomerisierung ein geringeres Isomerenverhältnis, bei der *E/Z*-Isomerisierung wurde ein hohes Isomerenverhältnis erhalten.

Tabelle 44: Erreichte *Z/E*- und *E/Z*-Verhältnisse im PSS von **69** und **70** (5 mM Lösungen in CDCl_3) nach kontinuierlicher Bestrahlung mit 435 nm (*Z/E*-Isomerisierung) oder 530 nm (*E/Z*-Isomerisierung). Die Dauer der Bestrahlung ist in Klammern angegeben.

Pinzette	% <i>E</i> -Isomer (435 nm)	% <i>Z</i> -Isomer (530 nm)
69	86 (15min)	80 (120 min)
70	63 (60 min)	84 (135 min)

In einem 1:1 Gemisch von **69** und **70** in CDCl_3 wurden fast gleiche Isomerenverhältnisse bei Bestrahlung erhalten (Tabelle 45), ein antiorthogonales Schaltverhalten der beiden Pinzetten ohne Gast ist somit möglich. In Abbildung 118 sind die $^1\text{H-NMR}$ Spektren von jeweils reinem **69** und **70** bei Bestrahlung mit 435 nm und 530 nm in den PSS gezeigt. Spektren 5 und 6 in Abbildung 118 zeigen die Bestrahlung einer 1:1 Lösung von **69** und **70** mit 435 nm und 530 nm.

Tabelle 45: *Z/E*- und *E/Z*-Verhältnisse im PSS von einem 1:1 Gemisch ($c = 2,2$ mM) von **69** und **70**.

Pinzette	% <i>E</i> -Isomer (435 nm)	% <i>Z</i> -Isomer (530 nm)
69	88	82
70	64	85

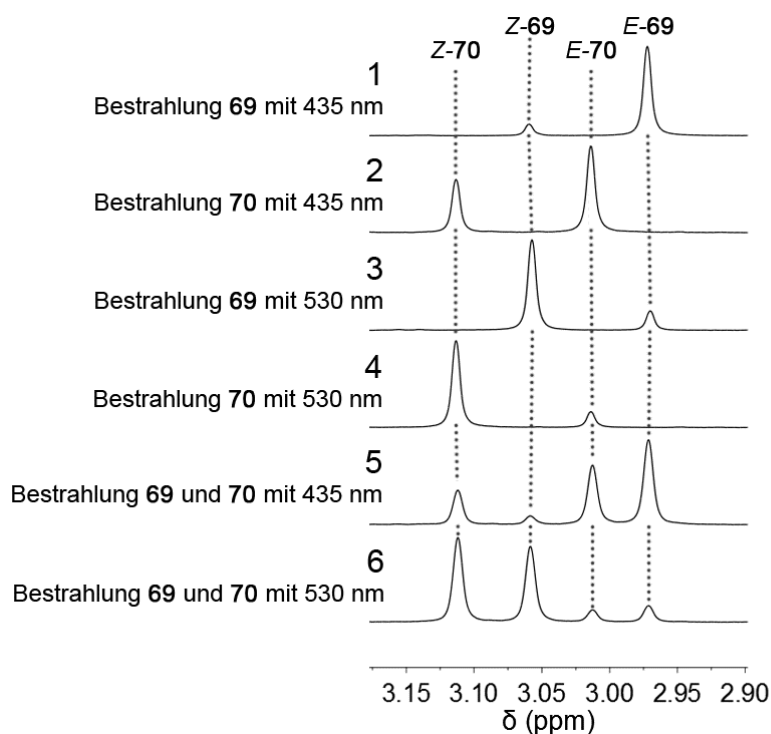


Abbildung 118: Ausgewählter Bereich der ^1H -NMR Spektren (400 MHz, 27 °C, CDCl_3) von **69** und **70**. Die hier gezeigten Signale entsprechen jeweils dem H_2C -(11) Proton. Spektrum 1: 86% *E*-**69** wurden bei Bestrahlung mit 435 nm erhalten. Spektrum 2: 63% *E*-**70** bei Bestrahlung mit 435 nm wurden erreicht. Spektrum 3: 84% *Z*-**69** wurden bei Bestrahlung mit 530 nm erhalten. Spektrum 4: 84% *Z*-**70** wurden bei Bestrahlung mit 530 nm erreicht. Spektrum 5 und 6: Die gleichen prozentualen *E/Z*-Verhältnisse (5) und *Z/E*-Verhältnisse (6) im PSS bei Bestrahlung mit jeweils 435 nm und 530 nm wurden in einer 1:1 Lösung von **69** und **70** erhalten.

Die Extinktionskoeffizienten wurden in CHCl_3 gemessen und sind in Abbildung 119 dargestellt. Beide Pinzetten besitzen eine positive Solvatochromie. Die Absorptionsmaxima der *Z*- und *E*-Isomere von **69** sind gering gegeneinander verschoben (*Z*-Isomer $\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$, *E*-Isomer $\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ nm}$). Die Photochromie von **70** ist noch etwas geringer (*Z*-Isomer $\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$, *E*-Isomer $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$).

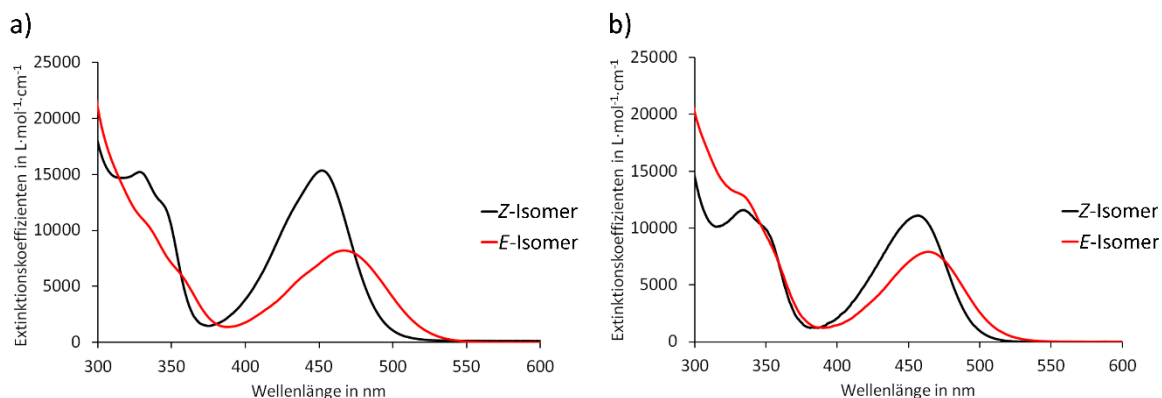


Abbildung 119: Extinktionskoeffizienten von **69** (a) und **70** (b) in CHCl_3 .

16.3.3 Thermische Stabilität der metastabilen *E*-Isomere

Die thermischen Stabilitäten und Aktivierungsenthalpien von **69** und **70** wurden in CDCl_3 mittels ^1H -NMR Spektroskopie durch *Thomas Bartelmann* bestimmt. Die Pinzetten **69** und **70** konnten thermisch nicht komplett zum *Z*-Isomer zurück isomerisiert werden, ein Gleichgewicht in dem beide Isomere populierte sind liegt vor (Abbildung 120). Im Kapitel 18.2.6.2 wird die Durchführung und Berechnung der zugehörigen freien Aktivierungsenthalpien ΔG^* für die thermische *E/Z*-Isomerisierung beschrieben. Für die Pinzette **69** wurde nach 2,5 h bei 35 °C ein *Z/E*-Isomerenverhältnis von 13:87 erhalten. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* der *E/Z*-Isomerisierung beträgt 22,7 kcal·mol⁻¹. Durch Formel 27 und dem Besetzungsverhältnis (*K*) von 13:87 kann der Energieunterschied ΔG° zwischen *Z*- und *E*-Isomeren berechnet werden,

$$-\Delta G^\circ = R T \ln K \quad \text{Formel 27}$$

wobei *R* der idealen Gaskonstante (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹) und *T* der Temperatur in Kelvin entspricht. Für **69** ergibt sich daher ein Energieunterschied ΔG° von 1,16 kcal·mol⁻¹. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* von **70** beträgt 24,4 kcal·mol⁻¹. Nach 2 h bei 50 °C wurde ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 36:64 erhalten, ΔG° beträgt somit 0,37 kcal·mol⁻¹.

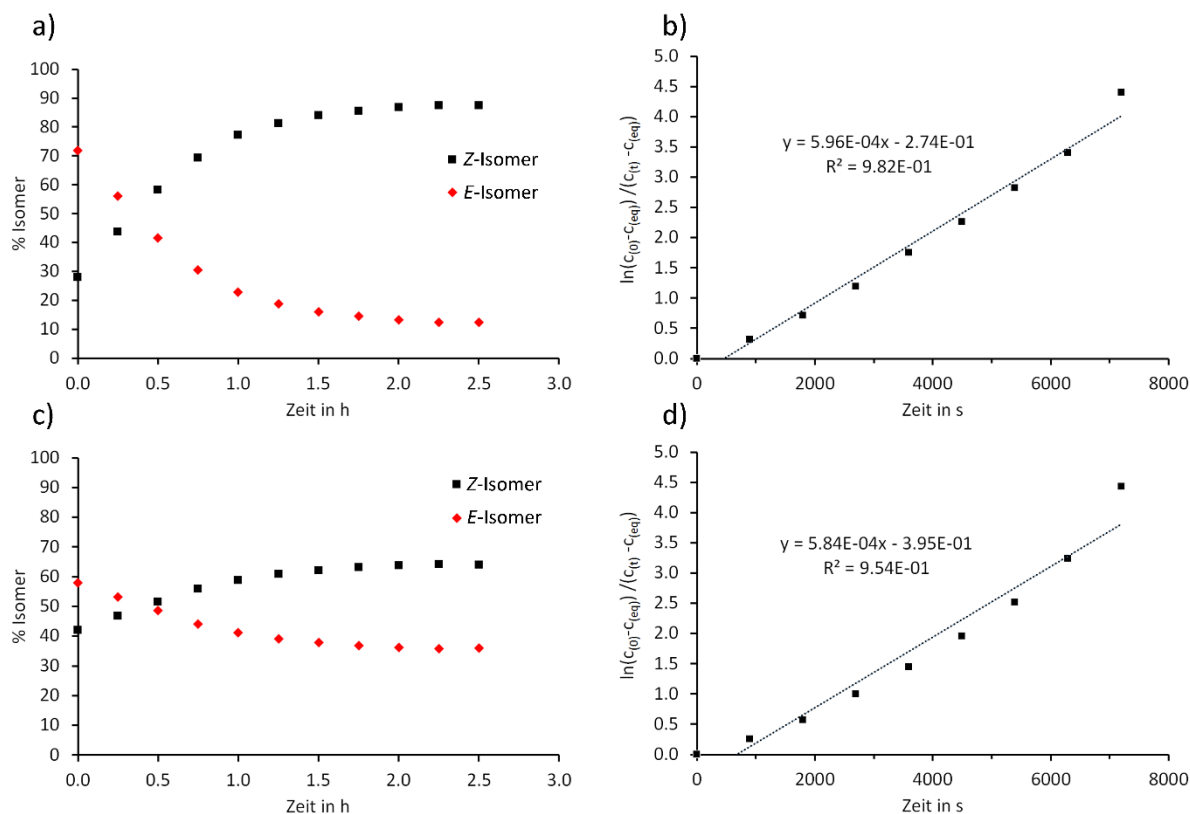


Abbildung 120: (a, c) Diese Graphen zeigen die thermische *E/Z*-Isomerisierung von **69** bei 35 °C (a) und von **70** bei 50 °C (c) im Dunkeln ($c = 5$ mM) gemessen von *Thomas Bartelmann*. Dabei nahmen die Konzentrationen des *E*-Isomers ab, die des *Z*-Isomers stiegen an. Nach 2,5 h wurde bei beiden Pinzetten **69** und **70** ein Gleichgewicht erreicht. (b, d) Nach Formel 37 wurden die Kinetiken der thermischen *E/Z*-Isomerisierungen von **69** (b) und **70** (d) berechnet und sind hier dargestellt. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen *E*- und *Z*-Isomeren folgt einer Kinetik erster Ordnung. Die Steigung dieser Geraden entsprechen den Geschwindigkeitskonstanten $k(E \rightarrow Z)$ der thermischen *E/Z*-Isomerisierungen. Aus dieser können die Aktivierungsenthalpien ΔG^* berechnet werden.

16.3.4 Bestimmung der Bindungskonstanten und Bindungsstöchiometrien

Aufgrund der starken Änderung der chemischen Verschiebung bei Zugabe des elektronenarmen Gastes 9-(Dicyanomethylen)-2,4,7-trinitrofluorenon (**100**, TNF), wurden Bindungskonstanten durch ^1H -NMR-Titration mit den Pinzetten *E*-**69** und *Z*-**70** und **100** in CDCl_3 bestimmt. Die Durchführung ist im Kapitel 18.2.12 beschrieben. Für die nichtbindenden Konfigurationen der Pinzetten *Z*-**69** und *E*-**70** wurden keine Verschiebungen der Signale bei Zugabe von **100** festgestellt. Nur für *E*-**69** und *Z*-**70** wurde eine Verschiebung der Signale und daher zu einer Bindung mit **100** beobachtet.

Bei den Titrationen von *E*-**69** oder *Z*-**70** und **100** wurde die Konzentration des Gastes **100** konstant gehalten und die Konzentrationen der HTI-Pinzetten variiert. Dies lag in der schlechten Löslichkeit des Gastes begründet. Es wurden keine getrennten Signale für Wirt, Gast und Wirt-Gast-Komplex beobachtet, was einen schnellen Austausch zwischen gebundenem und ungebundenem Zustand im Vergleich zur NMR Zeitskala ($<10^{-2} - 10^{-3}$ s) anzeigt. Die Titrationen wurden bei -20 °C durchgeführt,

da bei 23 °C die Signale verbreitert waren und somit eine Auswertung erschwert war. Wenn der dynamische Austausch zwischen gebundenem und ungebundenem Wirt kinetisch auf einer ähnlichen Zeitskala wie der NMR Zeitskala ($<10^{-2} - 10^{-3}$ s) ist, können die Signale breiter werden oder sogar gänzlich verschwinden.^[286-287]

16.3.4.1 Bestimmung der Bindungskonstante von *E*-69-100

In Abbildung 121 ist der aromatische Bereich der ¹H-NMR Spektren der Titration von *E*-69 und **100** abgebildet. Das erste Spektrum entspricht den Signalen der Protonen a, d und e vom Gast **100** (Bezeichnung der Protonen siehe Abbildung 121), die folgenden Spektren zeigen die Verschiebung der Protonen bei zunehmender Konzentration an *E*-69. Für die Berechnung der Bindungskonstante K_a wird die Verschiebung der Protonensignale bestimmt. In Tabelle 46 sind alle Messdaten zusammengefasst.

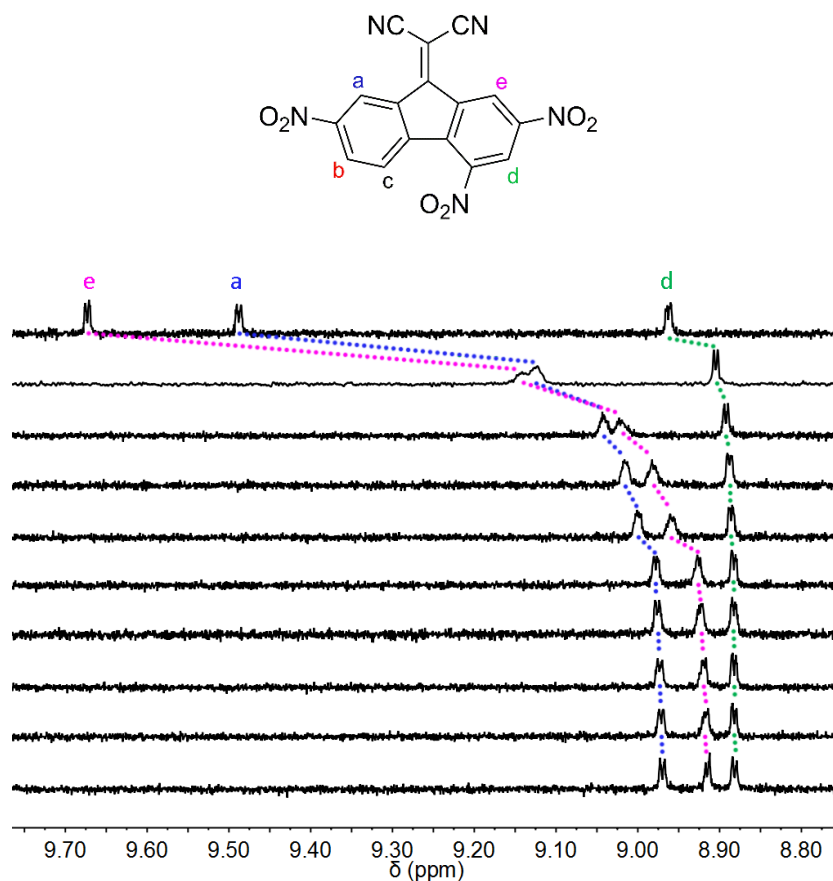


Abbildung 121: Aromatischer Bereich der ¹H-NMR Spektren (400 MHz, -20 °C, CDCl₃) der Titration von **100** mit *E*-69. Die Verschiebung der Signale e (pink), a (blau) und d (grün) von **100** wurden farblich markiert.

Tabelle 46: Chemische Verschiebung der Protonen H_a, H_d und H_e von **100** bei der Titration mit *E-69*, bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie (400 MHz, -20 °C, CDCl₃). Die Konzentration des Gastes **100** wurde konstant gehalten.

[100]	[<i>E-69</i>]	δH_a	δH_d	δH_e
in mol L ⁻¹	in mol L ⁻¹	in ppm	in ppm	in ppm
$2,64 \cdot 10^{-4}$	0	9,4879	8,9626	9,6735
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$	9,1253	8,90455	9,1416
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$6,53 \cdot 10^{-4}$	9,0418	8,8921	9,0203
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	9,0155	8,88765	8,9810
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	9,0003	8,88605	8,9602
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	8,9778	8,88295	8,9268
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	8,9760	8,8824	8,9231
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	8,9731	8,8827	8,9196
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	8,97155	8,88245	8,9160
$2,64 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	8,97015	8,8822	8,9149

Mit diesen erhaltenen Daten der chemischen Verschiebungen und den Konzentrationen von **100** und *E-69* wurde die Bindungskonstante mit Hilfe der Anwendung *Bindfit* auf der Homepage <http://supramolecular.org> gefittet.^[343] Wirt und Gast liegen in einer 1:1 Bindungsstöchiometrie vor, mit einer Bindungskonstante K_a von 12.000 L·mol⁻¹. Die Fehlerquote beträgt ±1% ($K_a = 150$ L·mol⁻¹). In Abbildung 122 sind die Fit-Funktionen der Protonenverschiebung von H_a, H_d und H_e (oben) sowie deren Abweichung der chemischen Verschiebung der Messpunkte (unten) dargestellt. Der quadratische Mittelwert der Verschiebung der drei gefitteten Protonen beträgt $1,2733 \cdot 10^{-3}$ und deren Varianz $2,0348 \cdot 10^{-5}$. Ein Fit mit anderen Bindungsstöchiometrien (1:2 und 2:1) ergab größere Fehlerquoten (1:2 $K_{11} \pm 2\%$, $K_{12} \pm 6\%$; 2:1 $K_{11} \pm 7\%$, $K_{21} \pm -7\%$), zur Bestätigung der gefundenen 1:1 Bindungsstöchiometrie wurde zusätzlich ein Job Plot durchgeführt.

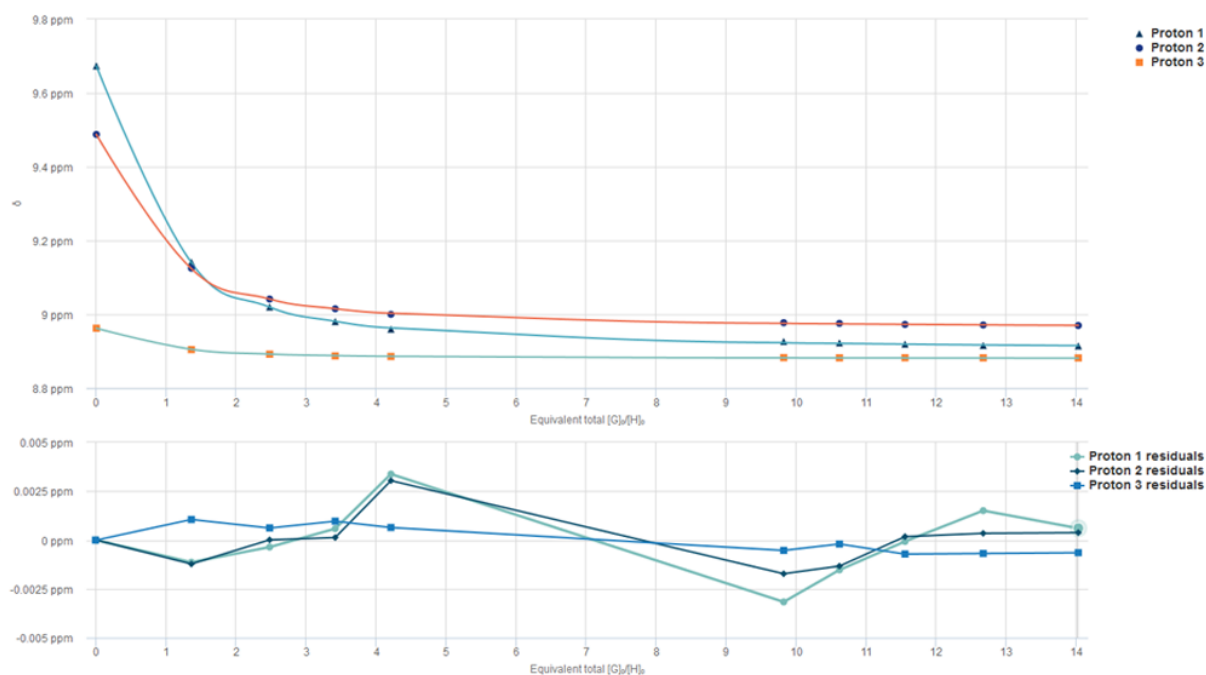


Abbildung 122: Verschiebung der Protonen H_a (Proton 2), H_d (Proton 3) und H_e (Proton 1) bei Zugabe von **E-69** (oben). Unten ist die Abweichung der jeweiligen chemischen Verschiebung der Messpunkte dargestellt. Das Bild wurde als Screenshot von der Titration durch *Bindfit* auf der Homepage <http://supramolecular.org> aufgenommen.

16.3.4.2 Bestimmung der Bindungsstöchiometrie von **E-69·100**

Zusätzlich wurde die Bindungsstöchiometrie von **E-69·100** in $CDCl_3$ bei $-20^\circ C$ durch einen Job Plot bestimmt. Die Durchführung und Erläuterung der Methode ist im Kapitel 18.2.11 gegeben. Das Maximum der Kurve liegt bei 0,5 auf der x-Achse, was einer 1:1 Bindungsstöchiometrie entspricht. Weitere Berechnungen wie sie von *Olson et al.* vorschlugen, schließen darauf, dass ein 1:1 Wirt-Gast-Verhältnis vorliegt.^[363] Dazu wurde die x-Achse auf eins normiert und die Summe $\Sigma c/c_{max}$ gebildet. Beträgt diese bei 11 Datenpunkten 6,60, liegt eine 1:1 Bindung vor. Bei Abweichungen kann eine 2:2 Stöchiometrie vorliegen.

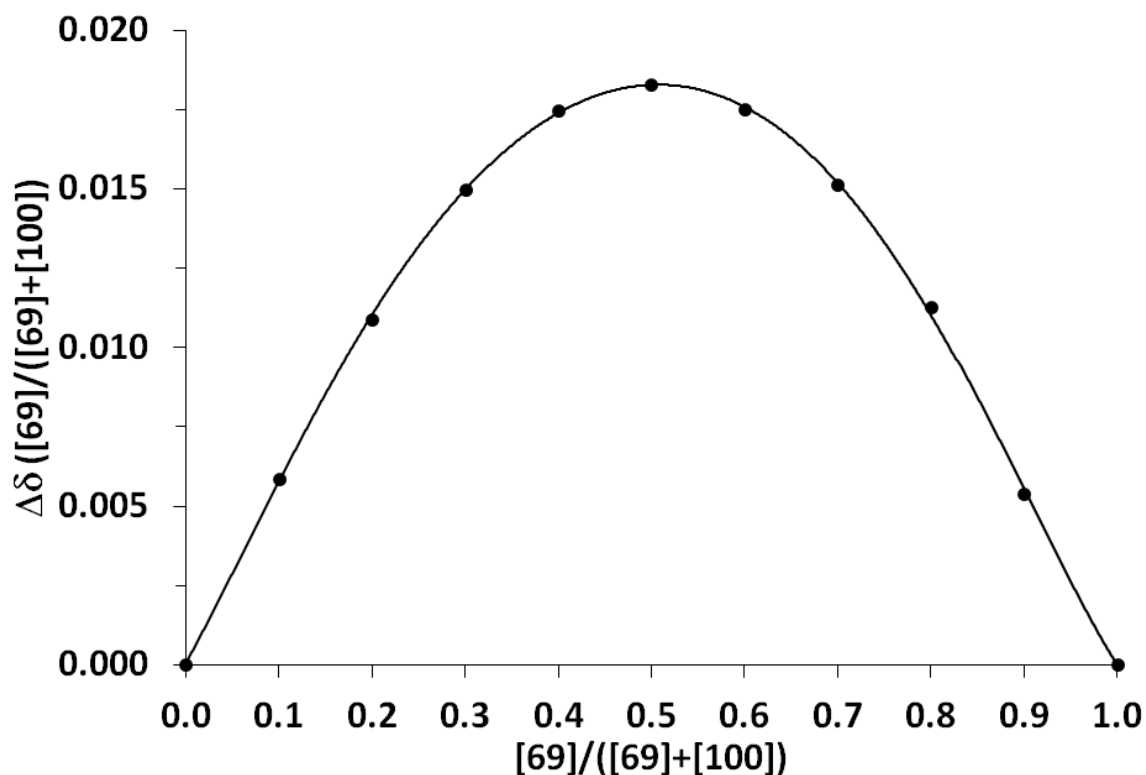


Abbildung 123: Job Plot von **E-69** und dem Gast **100**. Auf der y-Achse wurde Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ mit dem Term $([69]/([69]+[100]))$ multipliziert und gegen $[69]/([69]+[100])$ (x-Achse) aufgetragen.

16.3.4.3 Bestimmung der Bindungskonstante von **Z-70**·**100**

Die Durchführung der Messung der Bindungskonstante ist im Kapitel 18.2.12 beschrieben. In Abbildung 124 ist der aromatische Bereich der ^1H -NMR Spektren der Titration von **100** mit **Z-70** abgebildet. Das erste Spektrum zeigt die Signale der Protonen a, b und e vom Gast **100** (Bezeichnung der Protonen siehe Abbildung 121). Bei Zugabe von **Z-70** ist eine Hochfeld-Verschiebung der Protonensignale vom Gast **100** vorhanden, die Signale wurden farblich markiert. Für die Berechnung der Bindungskonstante K_a wird die Verschiebung der Protonen bestimmt. In Tabelle 47 sind alle Messdaten zusammengefasst.

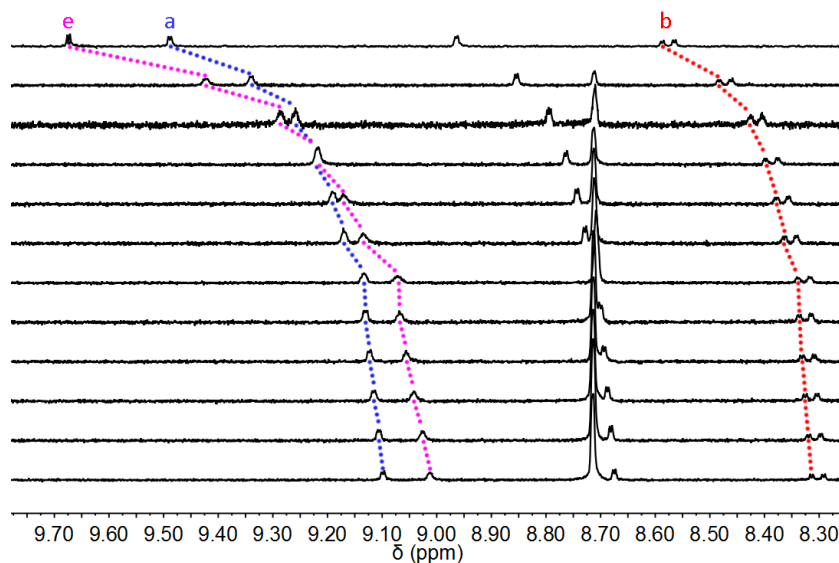


Abbildung 124: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR Spektren (400 MHz, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3) der Titration von **100** mit **Z-70**. Die Verschiebung der Signale e (pink), a (blau) und b (rot) von **100** wurden farblich markiert.

Tabelle 47: Chemische Verschiebung der Protonen H_a , H_b und H_c von **100** bei der Titration mit **Z-70**, bestimmt durch ^1H -NMR Spektroskopie (400 MHz, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3). Die Konzentration des Gastes **100** wurde konstant gehalten.

[100]	[Z-70]	δH_a	δH_b	δH_c
in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	in ppm	in ppm	in ppm
$2,52\cdot 10^{-4}$	0	9,48865	8,56515	9,64395
$2,52\cdot 10^{-4}$	$2,97\cdot 10^{-4}$	9,3399	8,4611	9,4218
$2,52\cdot 10^{-4}$	$5,34\cdot 10^{-4}$	9,2585	8,4044	9,2863
$2,52\cdot 10^{-4}$	$7,28\cdot 10^{-4}$	9,2177	8,3759	9,2177
$2,52\cdot 10^{-4}$	$8,90\cdot 10^{-4}$	9,1908	8,3561	9,1711
$2,52\cdot 10^{-4}$	$1,03\cdot 10^{-3}$	9,1697	8,3413	9,1342
$2,52\cdot 10^{-4}$	$1,64\cdot 10^{-3}$	9,1332	8,3179	9,0708
$2,52\cdot 10^{-4}$	$1,78\cdot 10^{-3}$	9,1283	8,31425	9,0679
$2,52\cdot 10^{-4}$	$1,94\cdot 10^{-3}$	9,1231	8,30945	9,0559
$2,52\cdot 10^{-4}$	$2,13\cdot 10^{-3}$	9,1155	8,30385	9,0419
$2,52\cdot 10^{-4}$	$2,37\cdot 10^{-3}$	9,1068	8,2976	9,0262
$2,52\cdot 10^{-4}$	$2,67\cdot 10^{-3}$	9,0985	8,2918	9,0127

Die Bindungskonstante von **100** und **Z-70** wurde mit den Daten der Konzentrationen und der chemischen Verschiebung der Protonen mit Hilfe der Anwendung *Bindfit* auf der Homepage <http://supramolecular.org> gefittet.^[343] Wirt und Gast liegen in einer 1:1 Bindungsstöchiometrie vor, mit

einer Bindungskonstante K_a von $2.300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Fehlerquote beträgt $\pm 3\%$ ($K_a = 60 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$). In Abbildung 122 sind die Fit-Funktionen der Verschiebung der Protonen e, a und b von **100** (Abbildung 122 oben) sowie deren Abweichung der chemischen Verschiebung der Messpunkte (Abbildung 122 unten) dargestellt. Der quadratische Mittelwert der Verschiebung der drei gefitteten Protonen beträgt $6,2695\cdot 10^{-3}$ und deren Varianz $1,3518\cdot 10^{-5}$. Ein Fit mit anderen Bindungsstöchiometrien (1:2 und 2:1) ergab teils zu hohe Fehlerquoten (1:2 $K_{11} \pm 110\%$, $K_{12} \pm 3\%$; 2:1 $K_{11} \pm 7\%$, $K_{21} \pm 14\%$), sodass solche Stöchiometrien ausgeschlossen werden können. Nichtsdestotrotz wurde ein Job Plot durchgeführt zur Bestimmung der Bindungsstöchiometrie.

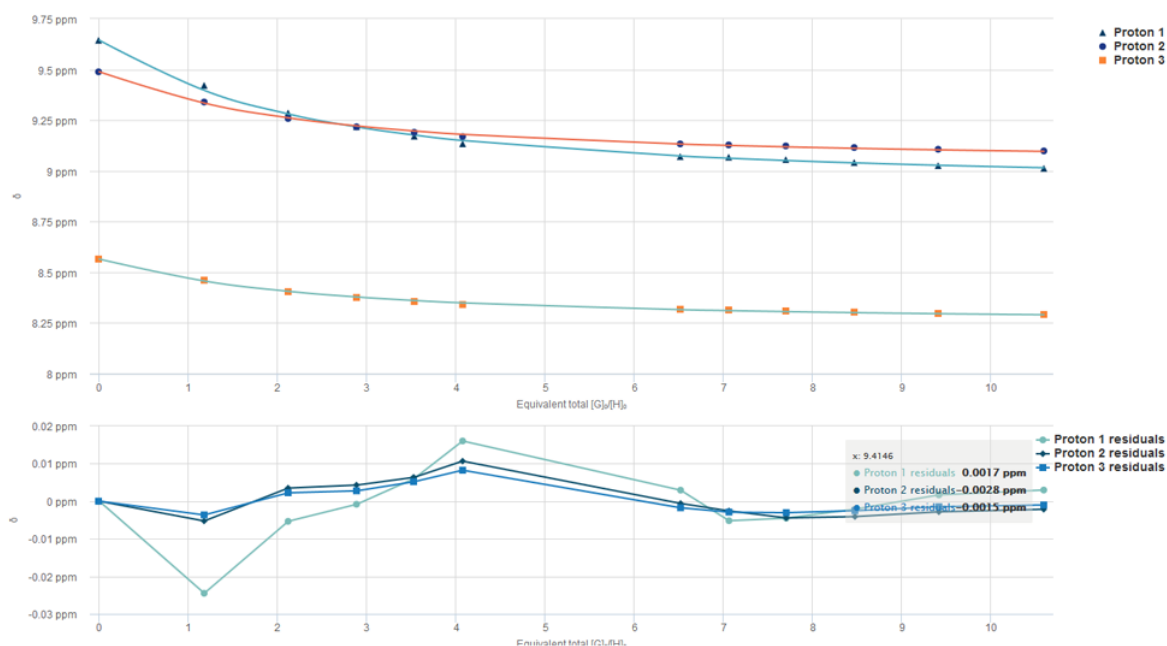


Abbildung 125: Verschiebung der Protonen a, b und c von **100** bei Zugabe vom Wirt **Z-70** (oben). Unten ist die Abweichung der jeweiligen chemischen Verschiebung der Messpunkte dargestellt. Das Bild wurde als Screenshot von der Titration durch *Bindfit* auf der Homepage <http://supramolecular.org> aufgenommen.

Zusätzlich wurde die Bindungskonstante K_a von **Z-70-100** mit Hilfe der Anwendung *Bindfit* auf der Homepage <http://supramolecular.org> in Toluol- d_8 bei 27°C bestimmt.^[343] Wirt und Gast liegen auch in Toluol- d_8 in einer 1:1 Bindungsstöchiometrie vor, mit einer Bindungskonstante K_a von $340 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Fehlerquote beträgt $\pm 1\%$ ($K_a = 5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der quadratische Mittelwert der Verschiebung der drei gefitteten Protonen beträgt $2,2871\cdot 10^{-3}$ und deren Varianz $1,8133\cdot 10^{-5}$. Ein Fit mit anderen Bindungsstöchiometrien (1:2 und 2:1) ergab zu hohe Fehlerquoten (1:2 $K_{11} \pm 27\%$, $K_{12} \pm 5\%$; 2:1 $K_{11} \pm 22\%$, $K_{21} \pm 32\%$), sodass solche Stöchiometrien ausgeschlossen werden können. Die Bindungskonstante

K_a von **Z-70-100** in Toluol- d_8 ist um das ca. 2fache niedriger als in $CDCl_3$ (extrapoliert auf 27 °C $K_a = 680 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

16.3.4.4 Bestimmung der Bindungsstöchiometrie von **Z-70-100**

Zusätzlich wurde die Bindungsstöchiometrie von **Z-70-100** in $CDCl_3$ bei -20°C durch einen Job Plot bestimmt. Die Durchführung und Erläuterung der Methode ist im Kapitel 18.2.11 gegeben. Das Maximum der Kurve liegt bei 0,5 auf der x-Achse, was einer 1:1 Bindungsstöchiometrie entspricht. Jedoch kann bei einem Maximum der Kurve bei 0,5 auch eine 2:2 Stöchiometrie vorliegen. Berechnungen wie sie von *Olson et al.* vorschlugen, schließen darauf, dass ein 1:1 Wirt-Gast-Verhältnis vorliegt ($\Sigma c/c_{\max} = 6,63$).^[363]

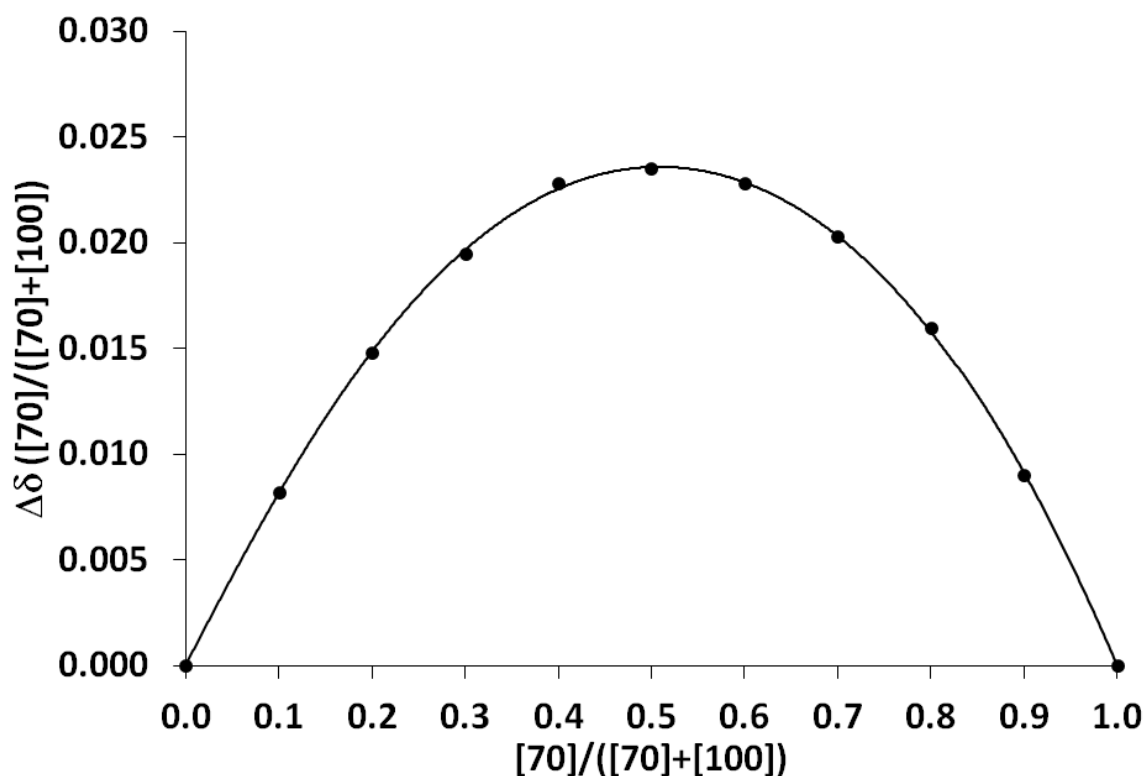


Abbildung 126: Job Plot von **Z-70** und dem Gast **100**. Auf der y-Achse wurde Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ mit dem Term $([70]/([70]+[100]))$ multipliziert und gegen $[70]/([70]+[100])$ (x-Achse) aufgetragen.

16.3.5 Theoretische Berechnungen

Um die experimentell erhaltenen Daten der Bindung **69** und **70** mit **100** zu verifizieren, wurden die Komplexe **E-69-100** sowie **Z-70-100** und die Lage des Gastes innerhalb der Bindungskavität von *Stefan Thumser* quantenmechanisch mit der Methode B3LYP-GD3BJ/6-311 G(d,p) berechnet. Darüber hinaus

wurden die Verschiebungen der Signale in den ^1H -NMR-Spektren von **100**, **69** und **70** berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Ergänzend wurden die elektrostatischen Potentiale (ESP) von *E*-**69**, *Z*-**70** und **100** berechnet und sind in Abbildung 127 dargestellt. Die Konformation der Pinzetten **69** und **70** wurde so konzipiert, dass beide eine Geometrie mit wenigen Freiheitsgraden besitzen. Die elektronenreichen Biphenyl-Einheiten können den elektronenarmen Gast **100** in der Bindungskavität mit hohen Bindungskonstanten komplexieren. Durch den negativ polarisierten Carbonylsauerstoff, der in die Bindungskavität von *E*-**69** ragt, wie in Abbildung 127a gezeigt ist, entsteht dort ein Bereich mit erhöhter Elektronendichte. Bei dem Gast **100** kommt es zu einer zusätzlichen elektrostatischen Anziehung, was zu einer höheren Bindungskonstante von *E*-**69** als von *Z*-**70** führt.

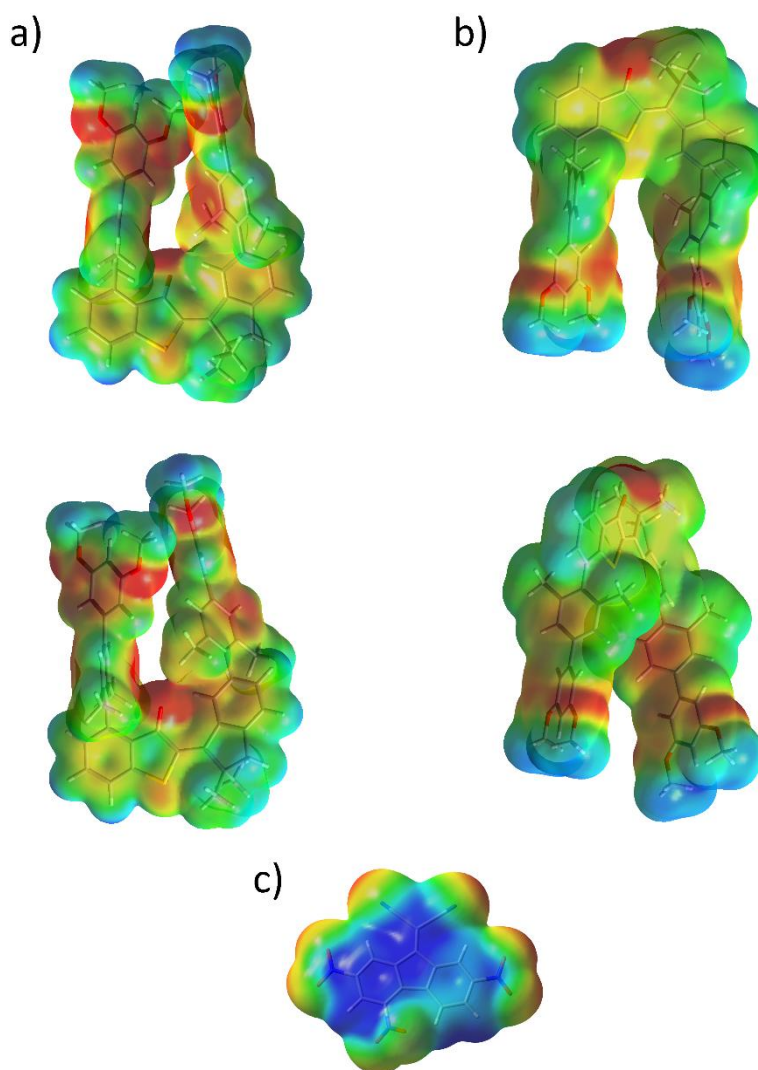


Abbildung 127: Die Strukturen von *E*-**69** (a), *Z*-**70** (b) und TNF (**100**) (c) und ihr ESPs. Diese wurden von *Stefan Thumser* quantenmechanisch mit der Methode B3LYP/6-311G(d,p) berechnet. Rote Bereiche zeigen hohe Elektronendichte und blaue geringe Elektronendichte an.

16.3.5.1 Strukturanalyse von *E*-69·100

Bei Zugabe von **100** zu **69** sind alle Signale von **100** hochfeldverschoben, vor allem die Signale der Protonen a, e und c besitzen eine große chemische Verschiebung. Die theoretisch berechneten Werte der ^1H -NMR Verschiebung der Protonen von **100** nach Zugabe von *E*-**69** in Lösung sind in Tabelle 48 zusammengefasst und ergeben die gleiche Tendenz der chemischen Verschiebung der experimentell erhaltenen Werte. In Tabelle 49 sind die theoretisch berechneten Werte der ^1H -NMR Verschiebung der Protonen von *E*-**69** nach Zugabe von **100** zusammengefasst. Auch hier ergeben die theoretischen und experimentellen Werte oftmals die gleiche Tendenz.

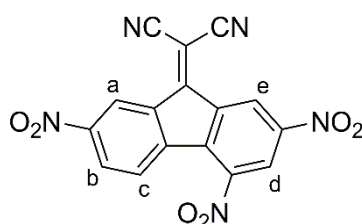


Abbildung 128: Strukturformel **100** mit der Zuordnung.

Tabelle 48: Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte der chemischen Verschiebung der Protonensignale von **100** vor und nach Zugabe von 4,2 Äquivalenten von *E*-**69**. Die experimentellen Werte wurden am Sättigungspunkt erhalten und sind in Klammern angegeben. Für die Bestimmung der Tendenz der chemischen Verschiebungsänderungen wurde ein Grenzwert von $\Delta\delta = 0,05$ ppm angewendet. Die Tendenz wurde in Hochfeldverschiebung (H), Tieffeldverschiebung (T) und neutrale Verschiebung (N) eingeteilt.

Proton 100	Experimentellen Werte				Theoretischen Werte			
	Protonenverschiebung ungebunden [ppm]	Protonenverschiebung gebunden [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz	Protonenverschiebung ungebunden [ppm]	Protonenverschiebung gebunden [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz
a	9,49	8,99 (8,97)	-0,5	H	9,9089	9,4575	-0,4514	H
b	8,57	8,24 (8,23)	-0,33	H	8,7944	8,9851	0,1907	T
c	8,23	7,57	-0,66	H	8,6745	7,8285	-0,846	H
d	8,96	8,88 (8,88)	-0,08	H	9,1723	9,3052	-0,1329	H
e	9,67	8,96 (8,91)	-0,71	H	10,1062	9,1355	-0,9707	H

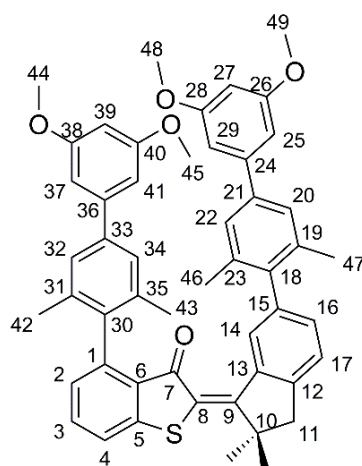


Abbildung 129: Strukturformel von *E*-**69** mit der Zuordnung.

Tabelle 49: Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte der chemischen Verschiebung der Protonensignale von *E*-**69** vor und nach Zugabe von 2,7 Äquivalenten von **100**. Für die Bestimmung der Tendenz der chemischen Verschiebungsänderungen wurde ein Grenzwert von $\Delta\delta = 0,05$ ppm angewendet. Die Tendenz der Verschiebungsänderung wurde in Hochfeldverschiebung (H), Tieffeldverschiebung (T) und neutrale Verschiebung (N) eingeteilt.

Proton	Experimentellen Werte				Theoretischen Werte			
	Protonenverschiebung ungebunden [ppm]	Protonenverschiebung gebunden [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz	Protonenverschiebung ungebunden [ppm]	Protonenverschiebung gebunden [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz
11	2,97	3,02	0,05	T	3	3,2	0,2	T
14	8,12	8,47	0,35	T	8,75	10,65	1,9	T
27	6,45	6,42	-0,03	N	6,38	6,65	0,27	T
39	6,43	6,32	-0,11	H	6,39	6,17	-0,22	H
20,22	7,17	6,97	-0,2	H	7,36	6,62	-0,74	H
25,44	3,75	3,72	-0,03	N	3,89	3,89	0	N
29,45	6,7	6,48	-0,22	H	6,73	5,89	-0,84	H
32,34	7,2	7,04	-0,16	H	7,39	6,68	-0,71	H
37,41	6,75	6,52	-0,23	H	6,76	5,79	-0,97	H
42,43	1,93	1,91	-0,02	N	1,92	1,94	0,02	N
46,47	2,02	1,94	-0,08	H	2,12	1,77	-0,35	H
48,49	3,84	3,83	-0,01	N	3,83	4,12	0,29	T
50,51	1,51	1,58	0,07	T	1,54	1,78	0,24	T

Sieben verschiedene Anordnungen des Gastes innerhalb der Bindungskavität von **E-69** wurden in Monte-Carlo Rechnungen gefunden und auf DFT-Niveau nochmals optimiert. Dies reduzierte die Anzahl der Wirt-Gast-Komplexe auf 4 nicht redundante Strukturen, die in Abbildung 130 gezeigt sind. **100** liegt dabei parallel in einer sandwichartigen Anordnung innerhalb der Pinzette. Dabei zeigen Protonen des Gasts auf den Carbonylsauerstoff und können mit diesem eine CH-O Wasserstoffbrückenbindung ausbilden.

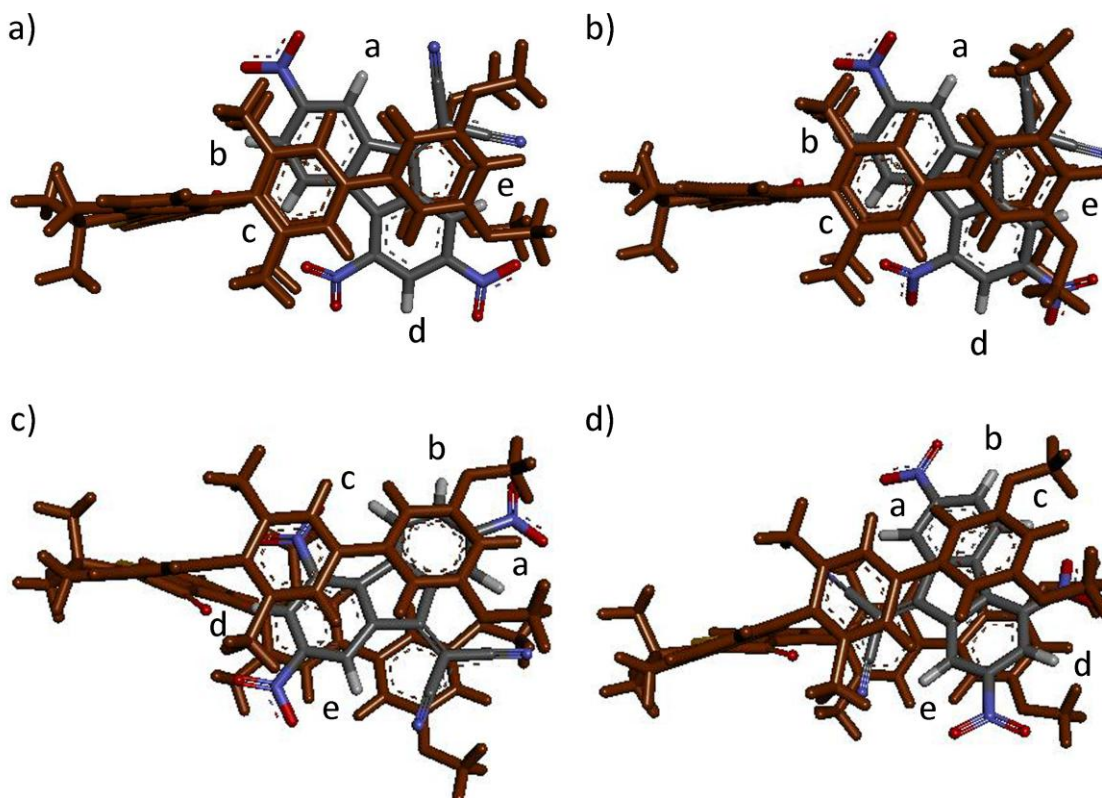


Abbildung 130: (a-d) zeigt verschiedene Geometrien der Struktur von **Z-70-100**. Diese wurden in Monte-Carlo Rechnungen gefunden und auf DFT-Niveau nochmals optimiert.

16.3.5.2 Strukturanalyse von **Z-70-100**

Bei Zugabe von **100** zu **70** werden die Signale von **100** hochfeldverschoben. Signale der Protonen a, e und c zeigen eine besonders starke chemische Verschiebungsänderung bei der Bindung. In Tabelle 50 sind die theoretisch berechneten und die experimentell erhaltenen Werte der chemischen Verschiebung von **100** nach Zugabe von **Z-70** zusammengefasst. Die theoretisch erhaltenen Werte für die chemischen Verschiebungen ergeben die gleiche Tendenz wie die experimentell erhaltenen Werte. In Tabelle 51 wurden die theoretisch berechneten Werte der ^1H -NMR Verschiebung der Protonen von **Z-70** nach Zugabe von **100** mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen. Die theoretischen und

experimentellen Werte ergeben nur bei weniger als der Hälfte der verglichenen Daten die gleiche Tendenz.

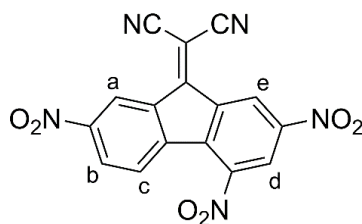


Abbildung 131: Strukturformel von **100** mit der Nummerierung der Protonen.

Tabelle 50: Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte der chemischen Verschiebung der Protonen von **100** vor und nach Zugabe von 10,6 Äquivalenten von **Z-70**. Für die Bestimmung der Tendenz der chemischen Verschiebungsänderung wurde ein Grenzwert von $\Delta\delta = 0,05$ ppm angewendet. Die Tendenz wurde in Hochfeldverschiebung (H), Tieffeldverschiebung (T) und neutrale Verschiebung (N) eingeteilt.

Proton	Experimentellen Werte				Theoretischen Werte			
	Protonenverschiebung		$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz	Protonenverschiebung		$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz
	ungebunden [ppm]	gebunden [ppm]			ungebunden [ppm]	gebunden [ppm]		
a	9,49	9,01	-0,57	H	9,9089	9,2728	-0,6361	H
b	8,57	8,30	-0,27	H	8,7944	8,7515	-0,0429	H
c	8,23	7,58	-0,65	H	8,6745	8,7999	0,1254	T
d	8,96	8,67	-0,29	H	9,1723	8,9073	-0,265	H
e	9,67	9,10	-0,57	H	10,1062	9,2727	-0,8335	H

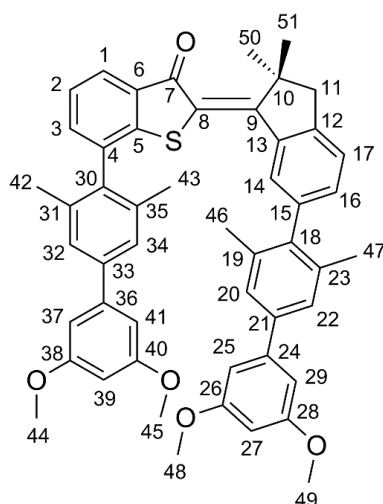


Abbildung 132: Strukturformel von Z-70 mit der Nummerierung der Protonen.

Tabelle 51: Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte der chemischen Verschiebung der Protonen von Z-70 vor und nach Zugabe von 2,9 Äquivalenten von 100. Für die Bestimmung der Tendenz der chemischen Verschiebungsänderung wurde ein Grenzwert von $\Delta\delta$ von 0,05 ppm verwendet. Die Tendenz wurde in Hochfeldverschiebung (H), Tieffeldverschiebung (T) und neutrale Verschiebung (N) eingeteilt.

Proton	Experimentellen Werte				Theoretischen Werte			
	Protonenverschiebung ungebunden [ppm]	Protonenverschiebung gebunden [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz	Protonenverschiebung ungebunden [ppm]	Protonenverschiebung gebunden [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Tendenz
11	3,11	3,13	0,02	N	3,16	3,27	0,11	T
14	7,72	7,78	0,06	T	8,16	9	0,84	T
16	7,13	7,11	-0,02	N	7,22	7,24	0,02	N
27	6,45	6,41	-0,04	N	6,37	5,98	-0,39	H
39	6,43	6,36	-0,07	H	6,38	6,75	0,37	T
20,22	7,24	7,13	-0,11	H	7,37	6,84	-0,53	H
25,29	6,67	6,55	-0,12	H	6,72	6,61	-0,11	H
32,34	7,3	7,21	-0,09	H	7,44	6,67	-0,77	H
37,41	6,73	6,6	-0,13	H	6,71	5,99	-0,72	H
42,43	2,07	2,05	-0,02	N	2,04	1,94	-0,10	H
44,45	3,76	3,73	-0,03	N	3,796	4,102	0,31	T
46,47	2,04	2,01	-0,03	N	2,02	1,86	-0,16	H
48,49	3,82	3,8	-0,02	N	3,802	3,609	-0,19	H

10 verschiedene Anordnungen des Gastes innerhalb der Bindungskavität von **Z-70** wurden in Monte-Carlo Rechnungen gefunden und auf DFT-Niveau nochmals optimiert. Dies reduzierte die Anzahl der Wirt-Gast-Komplexe auf 5 nicht redundante Strukturen, die in Abbildung 133 gezeigt sind. **100** liegt dabei parallel in einer sandwichartigen Anordnung innerhalb der Pinzette. Der zentrale HTI ist um die Doppelbindung leicht verdreht, die Biphenyl-Bindungseinheiten sind nicht mehr vollständig parallel zueinander angeordnet.

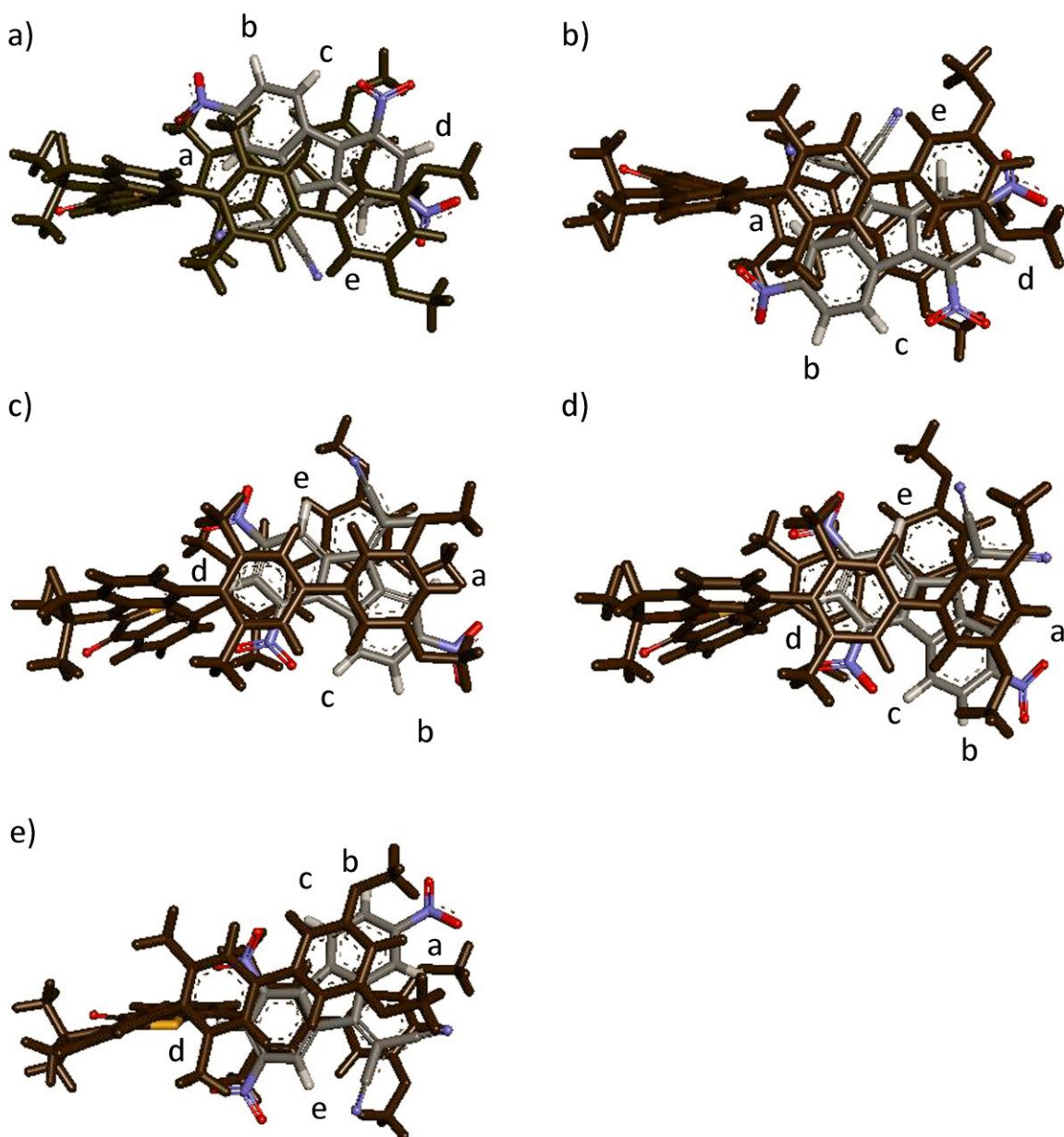


Abbildung 133: (a-e) zeigt verschiedene Geometrien der Struktur von **Z-70-100**. Diese wurden in Monte-Carlo Rechnungen gefunden und auf DFT-Niveau nochmals optimiert.

16.3.6 Antiorthogonales Schaltverhalten mit Gast Austausch

Wie vorher gezeigt, wurden die Pinzetten **69** und **70** so konzipiert, dass eine Bindung von **100** nur von *E*-**69** und *Z*-**70** möglich ist. Bei Bestrahlung mit 435 nm werden beide Pinzetten in ihre *E*-Konfiguration isomerisiert, dabei ändert sich die Bindungsaffinitäten so, dass *E*-**70** nicht mehr binden kann, jedoch liegt nun *E*-**69** vor, welches bindet. Bei Bestrahlung mit 530 nm findet die *E/Z*-Photoisomerisierung statt und *Z*-**70** bindet den Gast während *Z*-**69** im nichtbindenden Zustand vorliegt. Dieses antiorthogonale Schaltverhalten wurde in Lösung mit Austausch des Gastes untersucht. Dafür wurde eine 1:1 Lösung beider Pinzetten hergestellt. Diese wurde mit Licht einer Wellenlänge von 435 nm bestrahlt, anschließend mit 530 nm, bis jeweils der PSS der Mischung erreicht war (Abbildung 134, Spektren 1 und 2). Danach wurden 0,6 Äquivalente von **100** zugefügt und die Lösung wurde abermals mit den Wellenlängen 435 nm sowie 530 nm bis in den jeweiligen PSS bestrahlt. Durch die Bindung des Gastes mit den Pinzetten änderten sich die chemischen Verschiebungen der Protonen, in Abbildung 134 wurde dies für die Protonen 11 dargestellt. Die Signale von Protonen 11 von *E*-**69** und *Z*-**70** werden bei der Bindung von **100** tieffeldverschoben, die Signale von *Z*-**69** und *E*-**70** sind nicht beeinflusst. Bei Bestrahlung der Lösung mit 435 nm wurde 88% *E*-**69** generiert, somit waren 1,5 Äquivalente von *E*-**69** in Lösung im Vergleich zu 1,0 Äquivalente von **100** (Abbildung 134, Spektrum 3). Aufgrund des schlechteren Isomerenverhältnisses bei Bestrahlung von *Z*-**70** (64% *E*-Isomer) waren hier nur 0,6 Äquivalente in Lösung. *E*-**69** hat eine viel höhere Bindungskonstante als *Z*-**70**, der Gast **100** wurde also bevorzugt von *E*-**69** gebunden, das Signal von *Z*-**70** ist daher geringer verschoben. Ein starkes tieffeldverschobenes Signal der Protonen 11 von *E*-**69** ist ein Beweis für die Bindung des Gastes (Abbildung 134, Spektrum 3). Bei Bestrahlung mit 530 nm waren 0,3 Äquivalente von *E*-**69** (18% *E*-**69**) und 1,4 Äquivalente von *Z*-**70** (85% *Z*-**70**) im Vergleich zu 1,0 Äquivalent von **100** in Lösung (Abbildung 134, Spektrum 4). Aufgrund der hohen Bindungskonstante von *E*-**69** und **100** wurden 0,3 Äquivalente des Gastes bevorzugt gebunden. Die anderen ca. 0,7 Äquivalente des frei verfügbaren Gastes **100** wurden durch *Z*-**70** gebunden, wie durch das tieffeldverschobene Signal der Protonen 11 in Abbildung 31 (Spektrum 4) sichtbar ist. Aufgrund der höheren Konzentration an freiem Gast **100** ist dieses Signal nun noch weiter tieffeldverschoben, im Vergleich zum Spektrum 3. Eine Wiederholung des antiorthogonalen Schaltens und Bildung des Komplexes des Gastes mit den Pinzetten wurde in Spektren 5 und 6 gezeigt.

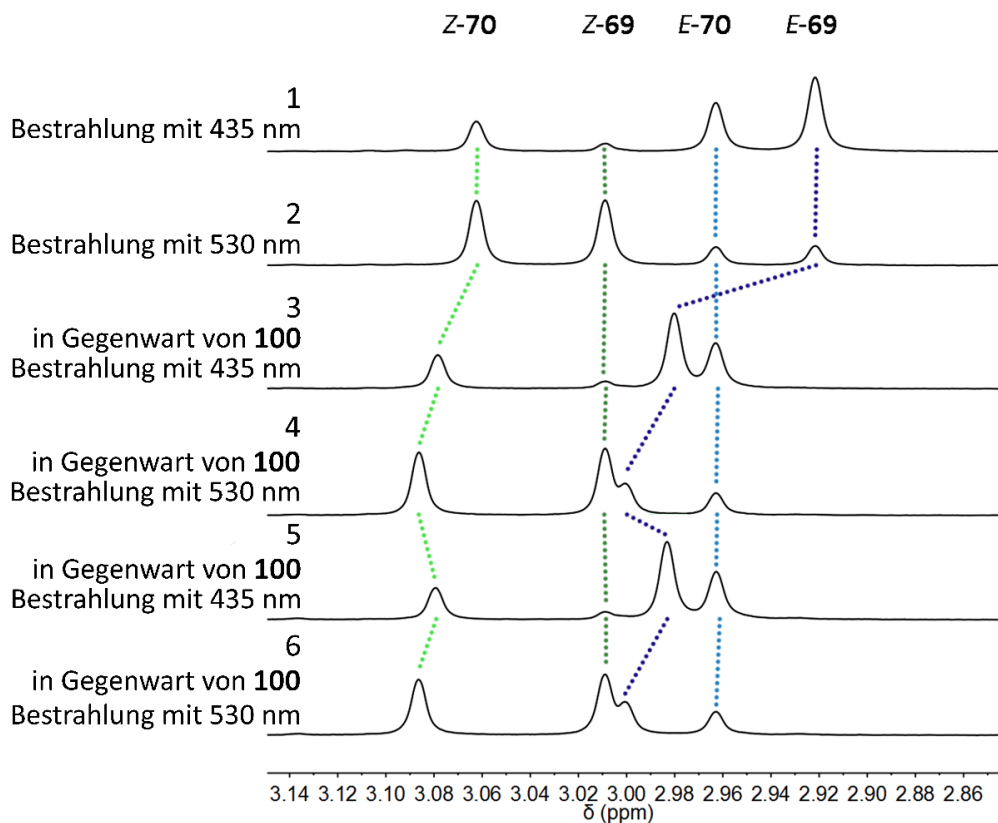


Abbildung 134: Ausgewählter Bereich der ¹H-NMR Spektren (400 MHz, 27 °C, CDCl₃) von einer 1:1 Lösung von **69** (c = 2,2 mM) und **70** (c = 2,2 mM) in CDCl₃. 1: PSS von **69** und **70** bei Bestrahlung mit 435 nm. 2: PSS von **69** und **70** bei Bestrahlung mit 530 nm. 3: PSS von **69** und **70** bei Bestrahlung mit 435 nm mit 0,6 Äq. von **100**. 4: PSS von **69** und **70** bei Bestrahlung mit 530 nm mit 0,6 Äq. von **100**. 5 und 6: Wiederholung des Gastaustausches durch Bestrahlung mit 435 nm und 530 nm.

16.3.7 Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass *E*-**69** und *Z*-**70** den elektronenarmen Gast **100** mit hohen Bindungskonstanten K_a binden können. Besonders die Bindungskonstante K_a von *E*-**69**·**100** in CDCl₃ ist vergleichbar (12.000 L·mol⁻¹ bei -20°C) mit wesentlich starrerem Pinzetten.^[306, 322] Die Bindungskonstante K_a von *Z*-**70**·**100** beträgt 2.300 L·mol⁻¹ bei -20°C. Durch die Koordination von Protonen von **100** an den Carbonylsauerstoff von *E*-**69** wurde hier eine höhere Bindungskonstante erhalten. Durch Job Plots wurde gezeigt, dass sowohl *E*-**69** als auch *Z*-**70** mit **100** Wirt-Gast Komplexe in einem 1:1 Verhältnis ausbilden. Durch Theoretische Berechnungen wurden elektrostatische Potentiale von *E*-**69**, *Z*-**70** und **100** berechnet, sowie Geometrie der Komplexe *Z*-**70**·**100** und *E*-**69**·**100**. Dadurch konnten die Verschiebungen der Signale im ¹H-NMR Spektrum der Titrations quantenmechanisch berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden. Die Rechnungen konnten daher signifikant zur strukturellen Aufklärung der Bindungsgeometrien beitragen.

und zusätzlich die beobachteten Affinitätsunterschiede erklären. Ein antiorthogonales Schaltverhalten und Gastaustausch der Pinzetten **E-69** und **Z-70** wurde ebenfalls gezeigt und ist wiederholbar.

Diese Bildung der HTI-Pinzetten-Gast-Komplexe kann gezielt durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht gesteuert werden. Dabei ist eine sehr gute Modulation der Bindungsaffinität durch das lichtinduzierte Schalten zu beobachten. Beide Pinzetten zeigen die völlige Abwesenheit von Bindungsaffinität in ihren geöffneten Konformationen. Die zwei komplementären Geometrien der Pinzetten erlauben zusätzlich ein antiorthogonales Schalten, bei dem mit einer Wellenlänge vier supramolekulare Prozesse gleichzeitig in Lösung gesteuert werden können: Öffnen der einen Pinzette, Freigabe des Gastes, Schließen der zweiten Pinzette und Bindung des Gastes. Dieses neue Konzept erlaubt es, komplexe supramolekulare Prozesse mit einer reduzierten Signalgebung zu steuern.

16.4 Chirale Pinzette **71** und Bindung mit elektronenarmen Gästen

Bisher sind nur wenige chirale Pinzetten bekannt, teilweise ermöglichen diese nur geringe Bindungskonstanten ($45 - 120 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) mit Gästen.^[338] Durch eine Oxidation des Schwefels in der HTI Schalteinheit kann ein chirales Zentrum in die Bindungstasche der Struktur eingeführt werden und so eine chirale Pinzette hergestellt werden. Hier wurde die Pinzette **71** synthetisiert.

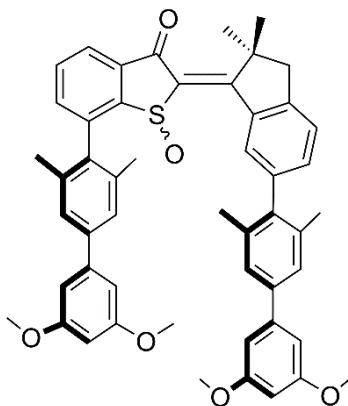


Abbildung 135: Strukturformel der chiralen Pinzette **71**.

Bei Bestrahlung mit 365 nm wurden nach 35 min 85% *E*-Isomer erhalten, bei der *E/Z*-Isomerisierung mit 470 nm nach 150 min 80% *Z*-Isomer. Bei Zugabe des Gastes **100** verschieben sich die Signale ungefähr mit der gleichen Verschiebung wie bei der Bildung des Komplexes **Z-70-100**, bei ungefähr gleichen Mengen von **Z-71** und **100**. Mit Gast **100** ist das Schaltverhalten von **71** identisch wie ohne Gast. Da die Pinzette **71** chiral ist, kann diese auch zur Bindung von chiralen Gästen verwendet werden.

Dabei kann ein chiraler Gast die Bindung mit nur einem Enantiomer bevorzugen, mit einer höheren Bindungskonstante.^[175] Versuche hierfür wurden noch nicht durchgeführt.

17 Ausblick

In diesem Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass die Pinzetten **E-69** und **Z-70** mit hohen Bindungskonstanten den elektronenarmen Gast TNF **100** durch polare aromatische Wechselwirkungen binden können. Durch die einfache Synthese der Pinzette können unterschiedliche Reste an die HTIs gekuppelt werden und somit über weitere nichtkovalente Wechselwirkungen das Komplexieren von diversen Gästen ermöglicht werden. So könnten zum Beispiel Anionen über aromatische Bindungseinheiten gebunden werden oder elektronenreiche Gäste mit elektronenarmen Bindungseinheiten wechselwirken. Ein weiterer Schritt wäre es, chirale Pinzetten zu synthetisieren. Bisher sind sehr wenig photoschaltbaren, chiralen Pinzetten bekannt.^[367] Die große Herausforderung ist dabei, einen Unterschied zwischen den Diastereomeren eines chiralen Gastes bei der Bindung der chiralen Pinzette zu erlangen.^[308] Der Gast **100** hat hohe Bindungskonstanten mit den Pinzetten **E-69** und **Z-70** ausgebildet. Daher kann sich ein chiraler Gast mit einer ähnlichen Struktur wie **100** zur Bindung eignen. In Abbildung 136 ist ein Vorschlag für so einen chiralen Gast gezeigt.^[308] Da die hohe Bindungskonstante des Komplexes **E-69·100** durch die Koordination eines azidifizierten Wasserstoffs des Gastes an den Carbonylsauerstoff der Pinzette verursacht wird, könnte bei einer chiralen Pinzette eine ähnliche Art von Wasserstoffbrücke zum Sulfoxid-Sauerstoff auch ausgenutzt werden, um höhere Bindungskonstanten im Z-Isomer zu generieren.

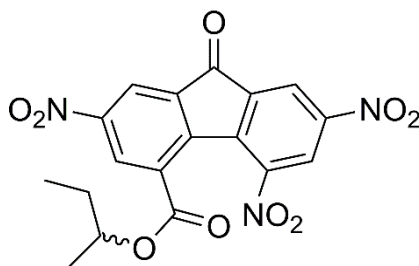


Abbildung 136: Strukturformel eines möglichen chiralen Gastes, basierend auf der Strukturformel von **99**.

Es wurde bereits gezeigt, dass sowohl **E-69** als auch **Z-70** Gast TNF **100** binden können. In einigen Organogelen wird TNF als Additiv verwendet, um ein supramolekulares Netzwerk auszubilden.^[342, 368-369] Ein Organogel besteht aus flüssigen organischen Phasen, welches unter bestimmten Bedingungen ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden kann. Dabei kann zum Beispiel ein Gallensäurederivat mit Pyrenresten und TNF einen Ladungstransfer ausbilden, was zu einer Bildung des Organogels führt.^[342] Durch Temperaturerhöhung findet ein Phasenübergang von der flüssigen Phase in die Gelphase statt. Durch Zugabe einer molekularen HTI-Pinzette könnte daher getestet werden, ob so ein Phasenübergang durch Bindung von TNF mit Licht beeinflusst werden kann.

18 Experimenteller Teil

18.1 Materialien

Chemikalien und Lösungsmittel wurden von *Acros Organics*, *Aldrich*, *Fluka*, *Merck* oder *Sigma Aldrich*, in den Qualitäten *puriss.*, *p.a.* oder *purum* verwendet. Technische Lösungsmittel wurden vor Verwendung durch Destillation an einem Rotationsverdampfer (*Heidolph vacuubrand CVC 3000*) destilliert. Für RP-HPLC wurde doppelt destilliertes Wasser durch eine *Milli-Q® Plus*-Anlage mit einer *QPAK®2* Kartusche der Firma *Merck* erzeugt. Trockene Lösungsmittel wurden von *Fluka* oder *Acros*, mit einem Wassergehalt von weniger als 50 ppm verwendet.

Säulenchromatographie wurde mit *Kieselgel Gerduran 60* (Korngröße 0.063–0.200 mm) oder mit *Aluminiumoxid 90 aktiv basisch Aktivitätsstufe III* der Firma *Merck* durchgeführt.

¹H- und ¹³C-NMR Spektren wurden an *Varian Mercury 200 VX*, *Varian 300*, *Bruker Advane III HD 400*, *Varian 600* und *Bruker Advane III HD 800* sofern nicht anders angegeben bei 23 °C gemessen. Die chemische Verschiebung δ wurde in ppm und relativ zu Tetramethylsilan als externen Standard angegeben. Lösungsmittelsignale in ¹H- und ¹³C-NMR Spektren wurden als interner Standard verwendet. Die Signalmultiplizitäten wurden als *s* (Singulett), *d* (Duplett), *t* (Triplett), *q* (Quartett), *qt* (Quintett), *m* (Multipllett) und *br* (breites Signal) bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* wurden in Hz angegeben.

Elektronenstoßionisations (EI) Massenspektren wurden an einem *Finnigan MAT95Q* oder *Finnigan MAT90* Massenspektrometern gemessen. **Elektronensprayionisations (ESI) Massenspektren** wurden an einem *Thermo Finnigan LTQ-FT* gemessen. **Gaschromatograph Massenspektren** wurden an einem *Shimadzu GCMS-QP2010 SE* mit einer GC-Säule *Rtx-5MS* (30 m Länge, Filmdicke 0,25 µm, Durchmesser 0,25 mm) von *Agilent* gemessen.

Elementaranalysen (EA) wurden von den Mitarbeitern des mikroanalytischen Labors des Departments Chemie der LMU München an einem *Elementar Vario EL*, *Elementar Vario micro cube* oder *Metrohm 888 Titrando* durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf vorgefertigten Aluminiumplatten, beschichtet mit *Kieselgel 60 F254* der Firma *Merck* durchgeführt. Die aufgetragenen Substanzen wurden mit UV-Licht (254 nm oder 366 nm) oder geeigneten Anfärbesubstanzen visualisiert, um die *R_f*-Werte zu bestimmen.

Infrarot-Spektren (IR) wurden an einem *Perkin Elmer Spectrum BX* FT-IR-Spektrometer mit einer *DuraSamplIR* ATR-Einheit der Firma *Smith* aufgenommen. Die Lage der Banden wurde in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben und die relativen Signalintensitäten in *vs* (very strong), *s* (strong), *m* (medium) und *w* (weak) unterteilt.

Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) wurde an einer *Merck Hitachi* HPLC (*D-7000* Interface, *L-7150* Pumpe, *L-7350* Säulenofen, *L-7420* UV-Vis Detektor, *L-7455* PDA Detektor) durchgeführt. Eine präparative Säule der Firma *Macherey-Nagel* (VP 250/21 Nucleodur Sphinx RP, 5 µm) wurde verwendet.

Normalphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (NP-HPLC) wurden an einem *Shimadzu* HPLC System mit *LC-20AP* Pumpen, einem Säulenofen *CTO-20A*, einem *SPD-M20A* Photodiodenzeile (PDA, engl. *photo diode array*) UV-Vis Detektor und *CBM-20A* Steuerungssystem durchgeführt. Eine Silica Säule (VP 250/21 Nucleodur 100-5) der Firma *Macherey-Nagel* wurde für Trennungen verwendet.

Schmelztemperaturen der Substanzen wurden an einer *Büchi B-540*-Schmelzpunktapparatur in offenen Kapillaren gemessen.

Isomerisierungsexperimente wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Zur Bestrahlung wurden LED von Roithner Lasertechnik GmbH (405 nm, 420 nm, 435 nm, 470 nm, 505 nm, 515 nm, 530 nm, 590 nm) und *Lumex* (565 nm) verwendet.

18.2 Experimentelle Methoden

18.2.1 Stationäre Absorption

UV-Vis Spektren wurden an einem *Varian Cary 5000* Spektrometer gemessen. Die Spektren wurden in einer Quarz-Küvette ($d = 1\text{ cm}$) unter Verwendung von spektroskopisch reinen Lösungsmitteln von *VWR*, *Merck* und *Sigma-Aldrich* aufgenommen. Absorptionswellenlängen (λ) sind in nm und Extinktionskoeffizienten (ε) in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ angegeben.

18.2.2 Stationäre Fluoreszenz

Fluoreszenzspektren wurden bei verschiedenen Anregungswellenlängen an einem *Varian Cary Eclipse* Spektrometer gemessen. Die Spektren wurden in einer Quarz-Küvette ($d = 1\text{ cm}$) und unter Verwendung von spektroskopisch reinen Lösungsmitteln von *VWR*, *Merck* und *Sigma-Aldrich* aufgenommen, Anregungs- und Detektionsspalt wurden der Fluoreszenz entsprechend gewählt. Nach der Messung wurden die Spektren mit den vorhandenen Korrekturspektren korrigiert.

18.2.3 Fluoreszenzanregungsspektren

Fluoreszenzanregungsspektren wurden an einem *Varian Cary Eclipse* Spektrometer gemessen. Die Spektren wurden in einer Quarz-Küvette ($d = 1\text{ cm}$) und unter Verwendung von spektroskopisch reinen Lösungsmitteln von *VWR*, *Merck* und *Sigma-Aldrich* aufgenommen. Bei Anregungsspektren wird bei einer bestimmten, festen Wellenlänge die Emission gemessen, während die Anregungswellenlänge variiert.

18.2.4 Extinktionskoeffizienten

Extinktionskoeffizienten ε können durch das *Lambert-Beersche Gesetz* berechnet werden (Formel 28),

$$Abs = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Formel 28}$$

wobei *Abs* die Absorption, c die Konzentration und d die Schichtdicke der Küvette ist.

18.2.4.1 Methode I

Die Extinktionskoeffizienten des *E*-Isomers werden aus einem Gemisch aus *E/Z*-Isomeren berechnet, da es durch Photoanregung nie zu einer vollständigen *E/Z*-Isomerisierung kommt. Dazu wird das Absorptionsspektrum einer Lösung, die 100% *Z*-Isomer enthält von einer Lösung, die 50% *E*- und 50% *Z*-Isomer (Mix) enthält, abgezogen (Formel 29). Voraussetzung hierfür ist, dass nur diese Isomere in der Lösung vorliegen und beide ineinander überführbar sind.

$$Abs(E) = Abs(Mix) - Abs(Z) \quad \text{Formel 29}$$

Eine 10 mM Lösung des entsprechenden HTIs wird in einem deuterierten Lösungsmittel hergestellt. Von dieser Lösung wird ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen um zu überprüfen, ob 100% *Z*-Isomer enthalten ist. 10 µL dieser Lösung werden zu 2,99 mL Lösungsmittel ($c = 3,3 \cdot 10^{-5}$ mM) in eine Küvette gegeben und ein Absorptionsspektrum wird aufgenommen. Anschließend wird die 10 mM Lösung mit einer LED geeigneter Wellenlänge bestrahlt, bis ca. 50% *E*-Isomer erhalten wird. Das *Z/E*-Isomerenverhältnis wird durch ¹H-NMR Spektroskopie überprüft. Nun werden 20 µL dieser Lösung, die 50% *E*-Isomer enthält, zu 2,98 mL des entsprechenden Lösungsmittels ($c = 3,3 \cdot 10^{-5}$ mM des *E*- bzw. *Z*-Isomers) in einer Küvette gegeben und ein weiteres Absorptionsspektrum wird aufgenommen. Die Spektren können mittels Formel 29 berechnet werden.

Da meist kein 50% *E/Z*-Isomerenverhältnis erreicht wird, aber Formel 29 nur anwendbar ist, wenn gleiche Konzentrationen im Mix- und im *Z*-Spektrum vorhanden sind, ist ein Korrekturfaktor *F* nötig. Der Korrekturfaktor *F* wird mittels Formel 30 berechnet,

$$F = \frac{c(Z_0)}{2 c(Z_1)} \quad \text{Formel 30}$$

wobei $c(Z_0)$ der Konzentration des *Z*-Isomers vor Bestrahlung und $c(Z_1)$ nach Bestrahlung entspricht. Aus Formel 29 und 30 ergibt sich für die Berechnung der Absorption des reinen *E*-Isomers:

$$Abs(E) = Abs(Mix) - \frac{Abs(Z)}{F} \quad \text{Formel 31}$$

Mit Formel 31 kann das Absorptionsspektrum des reinen *E*-Isomers berechnet werden und über das *Lambert-Beersche Gesetz* die Extinktionskoeffizienten.

Diese Methode ist fehleranfällig, da bei Entnahme aus dem NMR Röhrchen und Zugabe in die Küvette volumetrische Ungenauigkeiten durch das Pipettieren entstehen. Die isosbestischen Punkte sind hier eine wichtige Kontrolle, da diese sich unabhängig von der Konzentration immer bei gleicher Wellenlänge und bei gleichem Absorptionswert befinden müssen.

Daher wurde von *Christian Petermayer* eine Methode und ein Rechner entwickelt, um genauere Extinktionskoeffizienten zu messen (Methode II).

18.2.4.2 Methode II

Diese Methode zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ist exakter und ergibt genauere Werte.

Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der HTIs durch diese Methode beruht auf zwei Messungen. Die erste Messung beinhaltet die Bestimmung der isosbestischen Punkte einer Lösung mit bestimmter Konzentration. In der zweiten Messung werden die Absorptionsspektren einer Lösung bei bekanntem Isomerenverhältnis vor und nach Bestrahlung gemessen. Anschließend wird das Absorptionsspektrum des reinen *E*-Isomers berechnet.

Für die Bestimmung der isosbestischen Punkte und der Berechnung der Extinktionskoeffizienten ist die exakte Kenntnis der Konzentration der Lösung notwendig. Der HTI wird auf einer Ultrafeinwaage (*Sartorius Cubis*[®] MSE2.7S) abgewogen und in einem Messkolben in dem entsprechenden spektroskopischen Lösungsmittel gelöst. Die optische Dichte der Lösung sollte kleiner als eins sein, damit Aggregation ausgeschlossen und der lineare Messbereich des Absorptionsspektrometers gewährleistet wird. Die Konzentration liegt damit zwischen $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Eine Küvette ($d = 1$ cm) wird mit dieser Lösung befüllt und ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Mit einer LED mit geeigneter Wellenlänge wird die Küvette bestrahlt und ein weiteres Absorptionsspektrum aufgenommen. Dies wird wiederholt, bis ein eindeutiger isosbestischer Punkt bestimmt werden kann.

Eine zweite Lösung in deuterierten Lösungsmittel wird hergestellt, bei welcher die Konzentration nicht relevant ist. Durch ¹H-NMR Spektroskopie wird das Isomerenverhältnis bestimmt und anschließend ein zugehöriges Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Lösung wird im NMR Röhrchen mit einer LED mit geeigneter Wellenlänge bestrahlt und das Isomerenverhältnis bestimmt. Wenn eine hohe Konzentration an *E*-Isomer vorhanden ist, wird von dieser Lösung ein weiteres Absorptionsspektrum aufgenommen. Die exakten Konzentrationen dieser Lösungen sind nicht von Bedeutung, hier ist nur das Isomerenverhältnis wichtig, welches durch ein 400 MHz NMR Gerät bestimmt wurde.

Die Berechnung beruht auf der Konzentration sowie den isosbestischen Punkten der ersten Lösung und den Absorptionsspektren mit bekannten Isomerenverhältnissen der zweiten Lösung. Wie in Kapitel 18.2.4.1 schon beschrieben, kann das Absorptionsspektrum des *Z*-Isomers von dem Absorptionsspektrum des Mixspektrums abgezogen werden, wenn das Isomerenverhältnis bekannt ist.

Voraussetzungen sind hierfür gleichen Konzentrationen der Lösungen. Da die Konzentration der zweiten Lösung nicht bestimmt wurde, können die Absorptionsspektren dieser Lösungen mit Hilfe der ersten Lösung und dem isosbestischen Punkt skaliert werden. Diese Skalierungsfaktoren werden so gewählt, dass der isosbestische Punkt der zweiten Lösung mit dem der ersten Lösung übereinstimmt. Durch diese Skalierung hat nun die zweite Lösung die gleiche virtuelle Konzentration wie die erste, die Isomerenverhältnisse der zweiten Lösung sind bekannt und somit können die Absorptionsspektren des voneinander subtrahiert werden. Die nun in ihrer Absorption gedämpften Spektren werden durch einen Korrekturfaktor wieder auf die isosbestischen Punkte hochmultipliziert. Anhand der definierten Konzentration der ersten Lösung können durch das *Lambert-Beersche Gesetz* (Formel 16) die Extinktionskoeffizienten berechnet werden.

18.2.5 Photostationäre Zustand

Der Photostationäre Zustand (PSS, engl. *photostationary state*) beschreibt einen Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Isomeren bei konstanter Bestrahlung. Je nach verwendeter Wellenlänge, Isomerisierungsquantenausbeuten und thermische Stabilität ergeben sich unterschiedliche prozentuale Verhältnisse der Isomere. Die PSS Werte wurde über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde ein 10 mM Lösung hergestellt und ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen. Die Probe wurde mit einer geeigneten LED bestrahlt. Es wurde eine Wellenlänge verwendet, bei der die Differenz der Absorptionen von Edukt und Produkt möglichst groß ist. In regelmäßigen Abständen wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren aufgenommen um den Fortschritt der Isomerisierung zu bestimmen. Der PSS wurde erreicht, wenn sich das Isomerenverhältnis trotz dauerhafter Bestrahlung nicht mehr verändert.

18.2.6 Thermische Stabilität

Die Thermische Stabilität ist für Photoschalter eine sehr wichtige Eigenschaft, da der bistabile Zustand möglichst lange erhalten werden soll.^[370]

Das Energiediagramm der *Z*- und *E*-Isomere in Abbildung 137 zeigt schematisch die Energie ΔG^* , die das Molekül überkommen muss, um thermisch zu isomerisieren. Da das *E*-Isomer energetisch höher liegt als das *Z*-Isomer, ist nur eine thermische Isomerisierung in Richtung des *Z*-Isomers ($\Delta G_{E/Z}^*$) möglich. Der Diagrammpunkt der höchsten Energie entspricht dem Übergangszustand. Die thermische Stabilität der HTIs wurde in Toluol bestimmt. Bei sehr hohen thermischen Stabilitäten ($\Delta G_{E/Z}^* > 33 \text{ kcal mol}^{-1}$) wurde das höher siedende *o*-Xylol-*d*₁₀ verwendet.

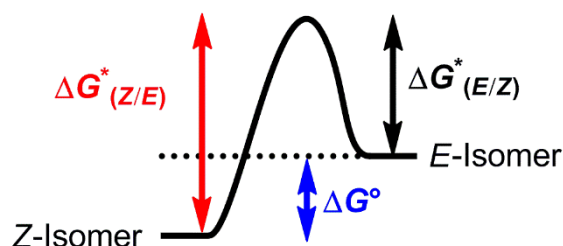


Abbildung 137: Freie Aktivierungsenthalpien ΔG^* eines HTI Moleküls sowie die Energiedifferenz ΔG° der Isomere.

18.2.6.1 Reaktion erster Ordnung

Die thermische Rückisomerisierung der meisten HTIs folgt einer Reaktion erster Ordnung. Ausnahmen bilden die Indanon-basierte HTIs (Motor, Pinzette), die in einem Gleichgewicht mit einem bestimmten *E/Z* Verhältnis enden. Bei einer Reaktion erster Ordnung ist die zeitliche Konzentrationsänderung proportional zur Konzentration und somit lautet die Geschwindigkeitsgleichung,

$$-\frac{d[E\text{-Isomer}]}{dt} = \frac{d[Z\text{-Isomer}]}{dt} = k(E \rightarrow Z) \quad \text{Formel 32}$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante ist. Nach Umstellung der Formel 32 kann k folgendermaßen berechnet werden,

$$k = \frac{\ln\left(\frac{c(E_0)}{c(E_t)}\right)}{t} \quad \text{Formel 33}$$

wobei E_0 die Anfangskonzentration des *E*-Isomers ist und E_t die Konzentration des *E*-Isomers am Zeitpunkt t . Die Geschwindigkeitskonstante k wird somit als Steigung aus einem Graphen erhalten, indem $\ln([E\text{-Isomer}]_0/[E\text{-Isomer}])$ gegen die Zeit t in Sekunden aufgetragen wird.

Die *Eyring* Theorie beschreibt den Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstante k einer chemischen Reaktion mit der Aktivierungsenthalpien ΔG^* in Abhängigkeit der Temperatur (Formel 34),

$$k = \frac{k_B}{h} T e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \quad \text{Formel 34}$$

wobei k_B die Boltzmann Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T die Temperatur in Kelvin und h die Planck Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) ist. Durch die Eyring Gleichung (Formel 34) kann die freie Aktivierungsenthalpien ΔG^* aus der Geschwindigkeitskonstante k berechnet werden. ΔG^* kann mittels Formel 35 berechnet werden:

$$\Delta G^* (\text{in J mol}^{-1}) = 8,314 \cdot T \cdot \left[23,760 + \ln \left(\frac{T}{k} \right) \right] \quad \text{Formel 35}$$

Die freie Aktivierungsenthalpien ΔG^* der *E*-Isomere werden in kcal mol^{-1} angegeben und dementsprechend umgerechnet.

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bei einer Reaktion erster Ordnung werden mittels Formel 36 berechnet:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Formel 36}$$

18.2.6.2 Gleichgewichtsreaktion

Die thermischen Stabilitäten aus Gleichgewichtsreaktionen werden über Formel 37 berechnet:

$$\ln \left(\frac{c(E_0) - c(E_{eq})}{c(E_t) - c(E_{eq})} \right) = (k(E \rightarrow Z) + k(Z \rightarrow E))t \quad \text{Formel 37}$$

wobei $c(E_0)$ die Anfangskonzentration des *E*-Isomers, $c(E_{eq})$ die Konzentration des *E*-Isomers im Gleichgewicht und $c(E_t)$ die Konzentration des *E*-Isomers am Messpunkt t . $k(E \rightarrow Z)$ beschreibt die Geschwindigkeitskonstante der *E*/*Z*-Isomerisierung, $k(Z \rightarrow E)$ die Geschwindigkeitskonstante der *Z*/*E*-Isomerisierung sowie t das Zeitintervall am Messpunkt.

Aus den erhaltenen Messwerte werden $\ln(c(E_0) - c(E_{eq})) / (c(E_t) - c(E_{eq}))$ berechnet und in einen Graphen gegen die Zeitintervalle t in Sekunden aufgetragen. Die Steigung m aus diesem Graphen wird zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der *Z*/*E*-Isomerisierung $k(Z \rightarrow E)$ in Formel 38 verwendet,

$$k(Z \rightarrow E) = \frac{m}{1 + \frac{c(E_{eq})}{c(Z_{eq})}} \quad \text{Formel 38}$$

wobei $c(Z_{eq})$ die Konzentration des Z-Isomers im Gleichgewicht ist. Durch das Massenwirkungsgesetz (Formel 39) kann die Geschwindigkeitskonstante der E/Z-Isomerisierung $k(E \rightarrow Z)$ berechnet werden:

$$\frac{c(E_{eq})}{c(Z_{eq})} = \frac{k(Z \rightarrow E)}{k(E \rightarrow Z)} \quad \text{Formel 39}$$

Durch Umstellen der Eyring Gleichung (Formel 34) kann die freien Aktivierungsenergie ΔG^* (Formel 40) berechnet werden:

$$\Delta G^* \text{ (in J mol}^{-1}\text{)} = 8,314 \cdot T \cdot \left[23,760 + \ln \left(\frac{T}{k(E \rightarrow Z)} \right) \right] \quad \text{Formel 40}$$

18.2.7 Isomerisierungsquantenausbeute

Hier wird die Isomerisierungsquantenausbeute am Beispiel der Z/E Isomerisierung beschrieben, die Messung und Berechnung der E/Z Isomerisierung ist äquivalent. $\phi_{Z/E}$ wird aus dem Verhältnis der isomerisierten (N_{iso}) und angeregten Moleküle (N_{exc}) berechnet:

$$\phi_{Z/E} = \frac{N_{iso}}{N_{exc}} \quad \text{Formel 41}$$

Zwei verschiedene Methoden zur Messung der Isomerisierungsquantenausbeuten werden hier vorgestellt, die Verwendung eines Bestrahlungsaufbaus mit LEDs als Lichtquelle der Arbeitsgruppe *Riedle*, sowie ein Aufbau mit Laserquelle von der Arbeitsgruppe *Zinth*.

18.2.7.1 Messaufbau Riedle

Der Aufbau zur Isomerisierungsquantenausbeute wurde von der Arbeitsgruppe *Riedle* entworfen und verwendet.^[249] Dieser besteht aus einer LED mit justierbarer Stromversorgung, Kameralinse (Objektiv *Nikkor AF 50/1,4 D*), Blende, Küvettenhalter, Magnetrührer, sowie einem Leistungssensor und –messer

(Coherent PS19Q Power Sensor) und ist schematisch in Abbildung 138 dargestellt. Alle Bauteile sind innerhalb eines vom Licht abgeschirmten Gehäuses arrangiert. Bei der Durchführung des Experiments wird das LED Licht durch die Linse in die Küvette fokussiert. Der Leistungssensor misst den hinter der Küvette austretenden Photonenstrom. Der Fortschritt der Reaktion wird durch Messungen von Absorptionsspektren in bestimmten Zeitintervallen überprüft.

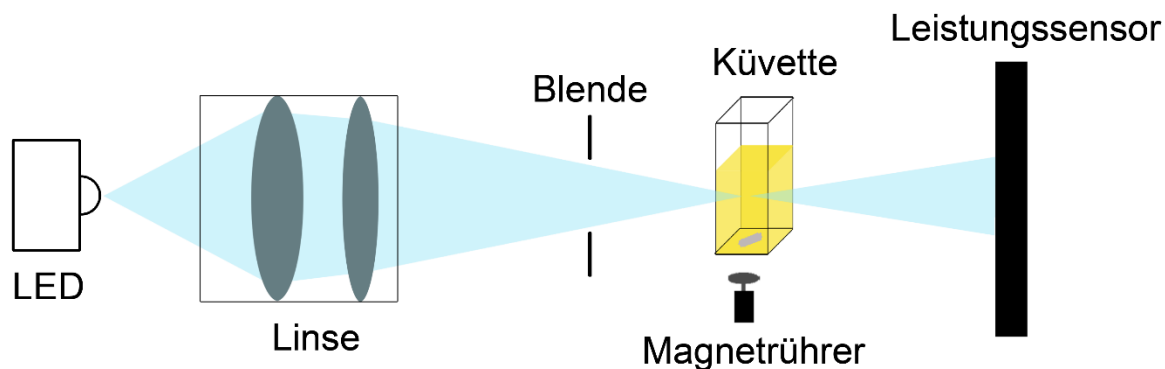


Abbildung 138: Aufbau zur Messung von Isomerisierungsquantenausbeuten.

Die Anzahl der angeregten Moleküle N_{exc} wird aus dem Verhältnis der Leistung (P_{abs}) der LED und der Energie pro Zeit $\frac{E}{\Delta t}$ berechnet. Durch die Photonenenergiegleichung $E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$ ergibt sich die Anzahl der angeregten Moleküle aus Formel 42,

$$N_{exc} = \frac{P_{abs} \lambda_{exc} \Delta t}{h c_0} \quad \text{Formel 42}$$

wobei h die Planck'sche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) und c_0 die Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \cdot 10^8$ m/s) ist. Die Anzahl der isomerisierten Moleküle N_{iso} wird mittels Formel 43 berechnet. Die Konzentration des *E*-Isomers kann durch die Änderung im Absorptionsspektrum und den Extinktionskoeffizienten berechnet werden,

$$N_{iso} = N_A V \Delta c_E \quad \text{Formel 43}$$

wobei N_A die Avogadro Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V das Volumen und Δc_E die Konzentration des E -Isomers ist. Durch Formel 42 und 43 ergibt sich nun aus Formel 41 folgende Gleichung für $\phi_{Z/E}$:

$$\phi_{Z/E} = \frac{N_A V \Delta c_E h c_0}{P_{abs} \lambda_{exc} \Delta t} \quad \text{Formel 44}$$

Die Konzentration an gebildetem Produkt wird in Abhängigkeit der Zeit in einem Graphen dargestellt (Abbildung 139). Da bei kontinuierlicher Bestrahlung nach einer gewissen Zeit immer mehr E -Isomer gebildet wird und dieses aufgrund von fehlender Photochromie wieder isomerisiert, findet eine Rückreaktion der Isomerisierung statt. Daher wird für die Berechnung nur der lineare Bereich verwendet, da nur in diesem Abschnitt keine signifikante Rückreaktion stattfindet. Die Steigung dieser Gerade m fließt in die Berechnung von $\phi_{Z/E}$ ein (Formel 45):

$$m = \sum \frac{\Delta c_{E,i,i-1}}{\Delta t_i} \quad i = 1, 2, \dots \quad \text{Formel 45}$$

Durch Verwendung der Formel 44 und 45 ergibt sich für die Berechnung von $\phi_{Z/E}$ Formel 46:

$$\phi_{Z/E} = \frac{V N_A h c_0}{P_{abs} \lambda_{exc}} m \quad \text{Formel 46}$$

Die absorbierte Leistung P_{abs} ist die Differenz zwischen der gemessenen Leistung einer mit Lösungsmittel gefüllten Küvette (P_{Ref}) und der Küvette befüllt mit der Probe (P_{Probe}) und wird über Formel 47 berechnet:

$$P_{abs} = (P_{Ref} - P_{Probe}) f \quad \text{Formel 47}$$

Aufgrund der Reflexion R an der Oberfläche der Küvette wird ein Korrekturfaktor f in die Berechnung einbezogen, da dadurch ein Verlust zwischen der eingestrahnten und gemessenen Leistung entsteht (ca. 4%). Dieser wird mit der Formel 48 berechnet. Der Faktor R beträgt 0,0357.

$$f = \frac{1 + R \frac{P_{Probe}}{P_{Ref}}}{1 - R} \quad \text{Formel 48}$$

Für die Berechnung ist ein genauer Wert von P_{Probe} zum Zeitpunkt $t = 0$ sec wichtig. Beim Start der Messung wird ein Teil der Moleküle augenblicklich isomerisiert, somit ändert sich auch die Leistung P_{Probe} . Daher wird die Leistung P_{Probe} gegen das Z/E-Isomerenverhältnis bei verschiedenen Zeitpunkten aufgetragen. Aus der daraus erhaltene Geradengleichung kann die Leistung P_{Probe} zum Zeitpunkt $t = 0$ sec erhalten werden (Idee *Christian Petermayer*).

Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus sowie der LED-Kenngrößen sind dem „QYDS – Manual“ der Arbeitsgruppe *Riedle* zu entnehmen.

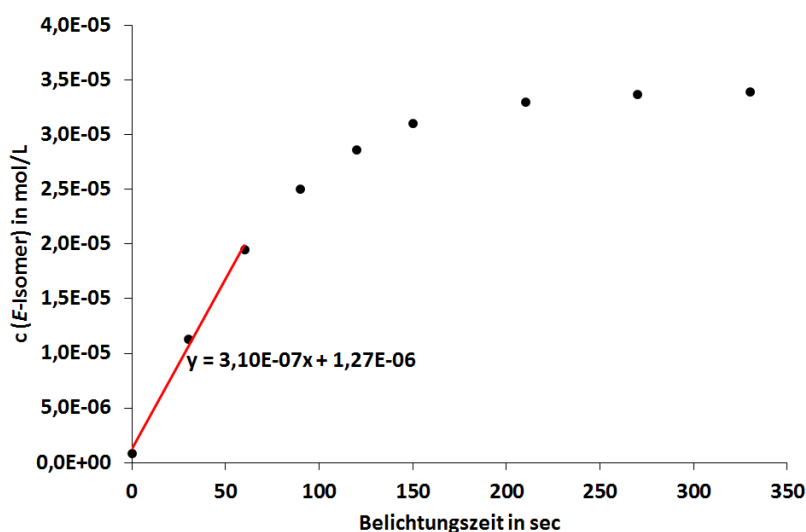


Abbildung 139: Messung der ϕ_{ZE} von HTI **7** in THF mit einer LED ($\lambda_{\max} = 449$ nm, $c = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $P_{\text{abs}} = 0,780$ mW). Der lineare Bereich der Z/E-Isomerisierung wurde als roter Graph mit der Geradengleichung eingefügt.

Für die Messung wird der Aufbau vorab justiert. Dafür wird eine geeignete LED zur Bestrahlung ausgewählt und gemäß der Anleitung in den Aufbau eingebaut. Stellschrauben am Verschiebetisch der LED ermöglichen die Positionierung in XY-Richtung des Strahlengangs bis in die Küvette. Die Stromversorgung der LED und somit die emittierte Leistung P wird auf einen möglichst kleinen

Leistungswert eingestellt, sollte aber größer 1 mW sein, um Messungenauigkeiten des Leistungssensors zu minimieren. Durch die verstellbare Blende innerhalb des Kameraobjektivs kann zusätzlich die Lichtleistung der LED variiert werden. Nach der Justierung der LED wird eine Küvette mit Lösungsmittel (2 mL) befüllt in den Aufbau gestellt und die Leistung P_{Ref} gemessen.

Für die Messung wird der HTI an einer Ultrafeinwaage abgewogen und in einem Messkolben in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Die optische Dichte der Lösung sollte möglichst hoch sein, aber noch innerhalb des linearen Messbereichs des Absorptionsspektrometers liegen. Die Küvette wird mit 2 mL der Lösung befüllt und mit einem Rührfisch bestückt. Vor der Messung wird ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Küvette wird in den QYDS Aufbau gestellt und bestrahlt. Bei langen Messzeiten variiert die Leistung der LED durch Wärmeentwicklung. Daher wird während der gesamten Messzeit diese nicht abgeschaltet und mit einem Gebläse gekühlt, um Schwankungen in der Leistung auszuschließen. In regelmäßigen Zeitintervallen werden Absorptionsspektren aufgenommen um den Isomerisierungsfortschritt zu beobachten. Für die Auswertung wird nur der lineare Bereich verwendet, da die Rückisomerisierung die Werte verfälscht. Die Zeitintervalle sind initial möglichst kurz zu wählen, da die größte Änderung innerhalb der ersten Sekunden stattfindet. Durch Formel 46 kann dann die Isomerisierungsquantenausbeute $\phi_{Z/E}$ berechnet werden.

18.2.7.2 Messaufbau Zinth

Ein Messaufbau von der Arbeitsgruppe *Zinth*, entwickelt von *Benjamin März* und *Oliver Brix* ermöglicht eine effiziente und schnelle Messung der Isomerisierungsquantenausbeuten.

Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 140 dargestellt. Die Messung wird in einem Absorptionsspektrometer durchgeführt, in dem die Probe durch einen Laser bestrahlt wird und gleichzeitig die Absorptionsänderung der Probe gemessen wird. Während der Messung wird die Probe stetig mit einem Rührfisch durchmischt. Der Laser wird über mehrere Linsen und Spiegel in die Küvette fokussiert. Auf der Küvette befindet sich ein dünnes Glasplättchen, um Lösungsmittelverlust zu minimieren. Ein Filter innerhalb des Absorptionsspektrometers verhindert, dass Streulicht, welches zwischen dem Laser und der Abtastwellenlänge des Spektrometers entstehen kann, in den Detektor fällt. Die optische Dichte der Probe ist so hoch gewählt, dass alle Photonen absorbiert werden und keine Streuung durch den Laser am Rührfisch entsteht. Dazu muss Absorption zwischen 2 und 3 bei der Anregungswellenlänge sein.

Für eine Messung werden anhand der Extinktionskoeffizienten eine geeignete Anregungswellenlänge des Lasers (λ_{exc}) sowie eine Abtastwellenlänge (λ_{pr}) ausgewählt. λ_{pr} wird so gewählt, dass möglichst nur das Isomer absorbiert, welches das Produkt bildet. Eine genaue definierte Konzentration der Lösung ist bei der Messung nicht nötig, da diese durch die Berechnung über die Extinktionskoeffizienten und

Absorption einbezogen wird. Vor jeder Messung wird in einer Küvette mit 1 mm Schichtdicke zur Überprüfung der optischen Dichte ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Filter werden so gewählt, dass die Transmission bei der Anregungswellenlänge des Lasers hoch ist und die Wellenlänge λ_{pr} nicht abgeschwächt wird.

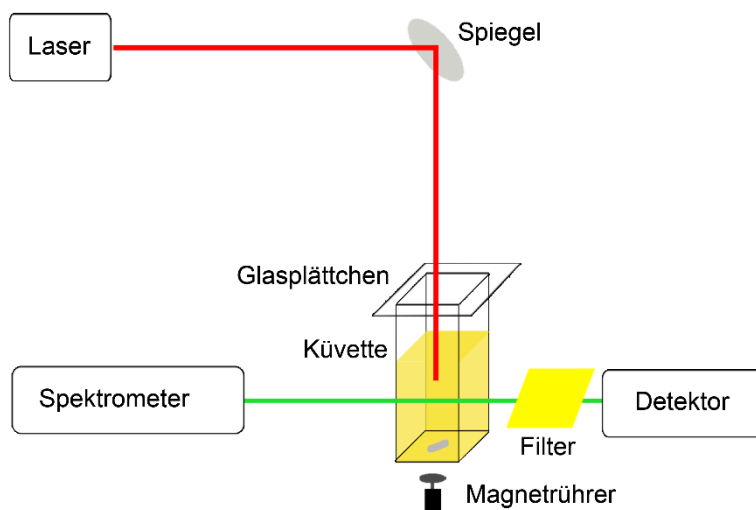


Abbildung 140: Schematischer Aufbau zur Messung von Isomerisierungsquantenausbeuten mit einem Laser als Lichtquelle. Der Laser wird über einen Spiegel in die Küvette gelenkt, welche in einem Absorptionsspektrometer steht. Während der Messung werden die Änderungen der Absorptionsintensitäten an einer Wellenlänge gemessen.

Während der Messung wird in Abständen von einer Sekunde die Änderung der Absorptionsintensität bei λ_{pr} gemessen. Auch bei dieser Methode ist es wichtig, nur den linearen Teil der Absorptionsänderung zu verwenden. Die Steigung des linearen Teils berechnet sich durch Formel 49:

$$m = \sum \frac{\Delta \text{Abs}_{i,i-1}}{\Delta t_i} \quad i = 1, 2, \dots \quad \text{Formel 49}$$

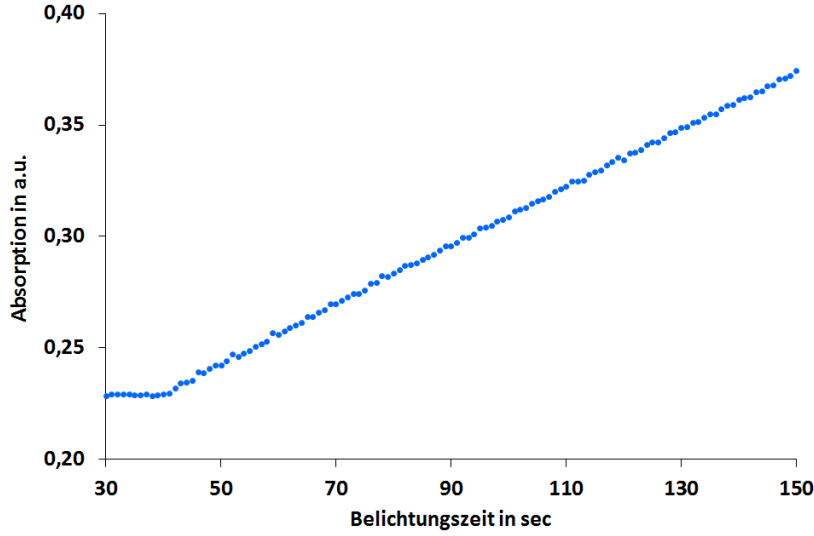


Abbildung 141: Ausschnitt aus der $\phi_{Z/E}$ Messung von HTI 7 in THF ($\lambda_{exc} = 473$ nm, $\lambda_{pr} = 520$ nm, $P_{abs} = 266$ μ W, $d = 1$ cm).

Da die Änderung der Absorptionsintensität detektiert wird, ergibt sich durch das *Lambert-Beersche Gesetz* (Formel 28) und Formel 44 die Berechnung der Quantenausbeute $\phi_{Z/E}$ mittels Formel 50,

$$\phi_{Z/E} = \frac{V N_A h c_0}{P_{abs} \lambda_{exc} (\varepsilon_E - \varepsilon_Z) d} m \quad \text{Formel 50}$$

wobei V das Volumen der Probe, N_A die Avogadro Konstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹), h die Planck'sche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js), c_0 die Lichtgeschwindigkeit ($2,998 \cdot 10^8$ m/s), P_{abs} die absorbierte Leistung des Lasers, λ_{exc} die Anregungswellenlänge und die ε_E und ε_Z jeweils die Extinktionskoeffizienten des E - und Z -Isomers an der Abtastwellenlänge, sind und d die Schichtdicke der Küvette sowie m die Steigung der Gerade.

18.2.8 Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute ist das Verhältnis von emittierten und absorbierten Photonen (Formel 51).

$$\phi_{\text{fl}} = \frac{N_{\text{em}}}{N_{\text{abs}}} \quad \text{Formel 51}$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_{fl}) wurde relativ zum einem Fluoreszenzstandard bestimmt. Für die Messung wird der entsprechende Standard in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst und ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Diese Lösung wird verdünnt (1:100 – 1:500) und ein Fluoreszenzspektrum mit den gleichen Einstellungen (Anregungswellenlänge, Anregungs- und Detektionsspalt) wie für den HTI aufgenommen.

Der HTI wird in spektroskopisch reinen Lösungsmittel gelöst und ein Absorptionsspektrum aufgenommen, dabei sollte die Absorption kleiner als eins sein um mögliche Aggregation auszuschließen. Ein Fluoreszenzspektrum der gleichen Probe wird aufgenommen, die Anregung erfolgt bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Eine Verdünnung der Probe, wie bei der Referenz ist nicht nötig, da die Fluoreszenzquantenausbeute meist unter 1% liegt.^[150]

Formel 52 wird für die Berechnung zur Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} verwendet,

$$\phi_{\text{fl},S} = \frac{F_{\text{HTI}} f_R n_{\text{HTI}}^2}{F_R f_{\text{HTI}} n_R^2} \phi_{\text{fl},R} \quad \text{Formel 52}$$

wobei Index R die Referenz bezeichnet.^[371] F bezeichnet den Photonenstrom $q_p(\lambda_{\text{em}})$ am Detektor, f den Absorptionsfaktor und n den Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels.

Der Photonenstrom F wird mittels Formel 53 berechnet, indem das Integral aus der Summe des korrigierten Emissionsspektrums $I_u(\lambda_{\text{em}})$ und der entsprechenden Wellenlänge λ_{em} gebildet wird.^[372]

$$F = \int_{\lambda_{\text{em}1}}^{\lambda_{\text{em}2}} q_{p,\lambda}^f(\lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{em}} = (hc)^{-1} \int_{\lambda_{\text{em}1}}^{\lambda_{\text{em}2}} \frac{I_u(\lambda_{\text{em}})}{s(\lambda_{\text{em}})} \lambda_{\text{em}} d\lambda_{\text{em}} \quad \text{Formel 53}$$

Der Term hc und $s(\lambda_{em})$ (Spektrale Empfindlichkeit) kürzen sich bei der Berechnung der Quantenausbeute.

Der Absorptionsfaktor $f(\lambda_{ex})$ wird mittels Formel 54 berechnet und entspricht der Absorption des Fluorophors. $f(\lambda_{ex})$ ist mit dem Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration c und der optischen Weglänge d verknüpft.

$$f(\lambda_{ex}) = 1 - 10^{-A(\lambda_{ex})} = 1 - 10^{-\varepsilon(\lambda_{ex})cd} \quad \text{Formel 54}$$

Als Standard kann das Fluorophor S-13 (Abbildung 142) verwendet werden mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100% in CHCl_3 .^[373] Als Referenzfarbstoff kann auch Rhodamin 6G (Abbildung 144) verwendet werden.^[374]

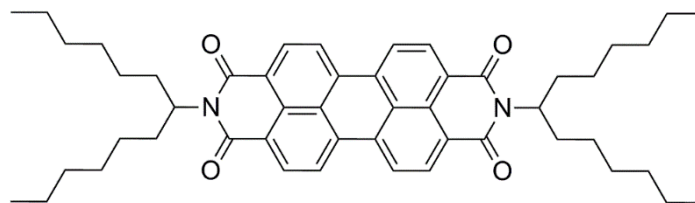


Abbildung 142: S-13 Farbstoff als Standard zur Messung der Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_f).

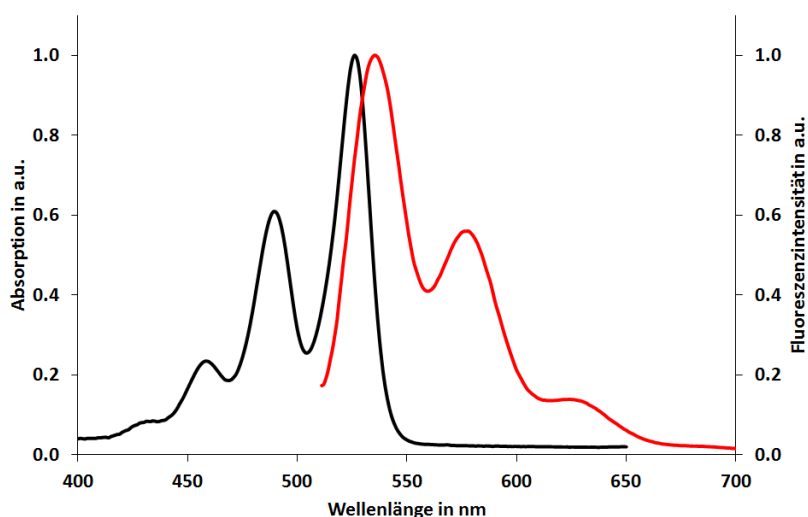


Abbildung 143: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, 1:500 Verdünnung) vom Chromophor S-13 in CHCl_3 . Absorptions- und Fluoreszenzspektrum wurden normiert.

Aufgrund der Minima in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren zwischen den verschiedenen Schwingungsbanden (Abbildung 143) von S-13, ist dieser Fluorophor als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute weniger gut geeignet. Ein Fluoreszenzstandard mit nur einem Maximum schließt mögliche Fehler aus. Würth *et al.* publizierte weitere Alternativen, die als Referenzfarbstoff verwendet werden können.^[374] Der Laserfarbstoff Rhodamin 6G (Abbildung 144) eignet sich als Referenz, da die Anregungswellenlängen zwischen 465 und 530 nm mit denen der HTIs übereinstimmen. In Ethanol hat Rhodamin 6G eine Quantenausbeute von 91%.

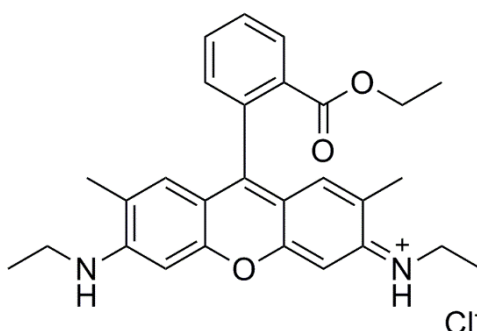


Abbildung 144: Strukturformel von Rhodamin 6G.

Bei Vergleichsmessungen zwischen S-13 und Rhodamin 6G als Referenz, wiesen die HTIs die gleiche ϕ_{fl} auf (Tabelle 52). Nur HTI Z-7 in DMSO ergab große Abweichungen in der Fluoreszenzquantenausbeute.

Tabelle 52: Vergleichsdaten von verschiedenen HTIs in unterschiedlichen Lösungsmitteln ergaben die fast die gleichen Fluoreszenzquantenausbeuten.

HTI	Lösungsmittel	λ_{exc} / nm	Referenzfarbstoff	Referenzfarbstoff
			S-13	Rhodamin 6G
			ϕ_{fl} / %	ϕ_{fl} / %
Z-7	THF	476	0,21	0,23
Z-7	DMSO	493	0,75	1,31
Z-11	DMSO	470	0,02	0,02
Z-12	CH ₂ Cl ₂	482	0,02	0,02

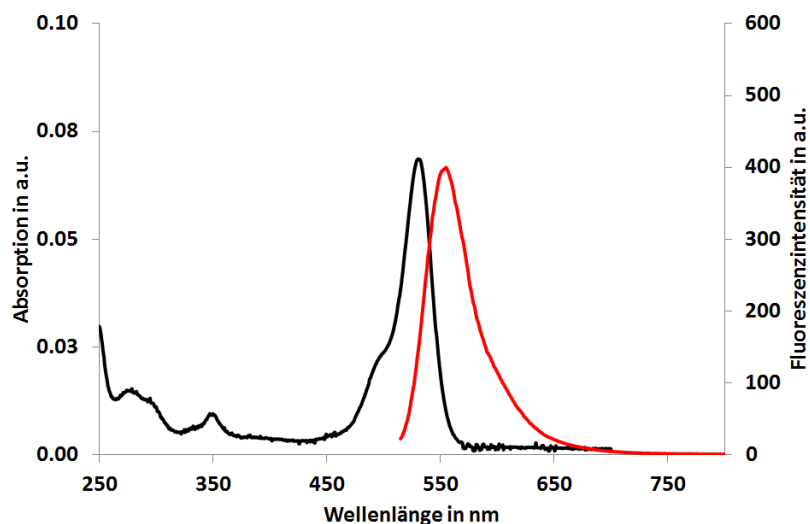


Abbildung 145: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) von Rhodamin 6G in Ethanol.

18.2.9 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Die Isomerisierung von HTIs erfolgt im Pikosekundenbereich.^[139-143] Für eine mechanistische Aufklärung der Isomerisierungsprozesse wird Femtosekunden-Laserspektroskopie verwendet.^[44, 375]

Hierbei wird das Molekül in Lösung mit einem ultrakurzen Lichtimpuls einer bestimmten Wellenlänge angeregt. Dabei wird ein elektronisch angeregter Zustand populiert, die spektroskopischen Eigenschaften verändern sich. Nach einer bestimmten Verzögerungszeit wird diese Änderung durch einen Abfrageimpuls registriert und durch einen Detektor wird die Transmission gemessen. Die Auswertung und eine Korrektur der gemessenen Daten ergeben einen zeitlichen Verlauf der spektroskopischen Änderung nach Photoanregung der Moleküle. Ein schematischer Aufbau eines Femtosekunden-Lasers für zeitaufgelöste Spektroskopie ist in Abbildung 146 dargestellt. Einige HTI Derivate wurden durch transiente Absorption und Fluoreszenz Spektroskopie untersucht wodurch ein Mechanismus der Isomerisierung entwickelt wurde.

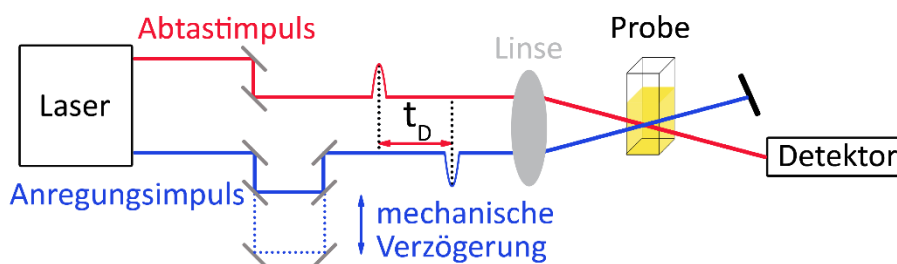


Abbildung 146: Schematische Zeichnung einer Pump-Probe Messung. Dabei erzeugt ein Laser zwei kurze Lichtimpulse, Anregungs- und Abtastimpuls. Der Abtastimpuls erfolgt zeitlich verzögert (t_D). Der Anregungsimpuls regt die Moleküle elektronisch in höhere Zustände an, der Abtastimpuls fragt die spektroskopische Änderung ab, die durch einen Detektor registriert wird. Durch globale Fit-Funktionen erhält man Zeitkonstanten der Reaktionskinetiken.

18.2.9.1 Transiente Absorption

Ein schmalbandiger Anregungsimpuls im sichtbaren Licht regt selektiv HTI Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand an. Für die Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse wird ein Ti:Saphir Laser benutzt, der eine monochromatische Strahlung bei 790 nm emittiert. Diese Laserniveaus sind bei der Erzeugung im Ti:Saphir Kristall nicht diskret, sondern inhomogen verbreitert. Zur Erzeugung kurzer Pulse müssen die verschiedenen Wellenlängen miteinander in Gleichtakt schwingen. Dazu werden ein Resonator und eine Kerr-Linse verwendet.^[376] Mit diesem Aufbau können Impulse von weniger als 10 fs erzeugt werden.

Der Anregungsimpuls wird durch eine Frequenzverdoppelung erzeugt, da das Lasermedium bei 790 nm emittiert und für die Anregung von HTIs einen Wellenlängenbereich von 400 – 500 nm benötigt wird. Dazu wird ein doppelbrechender BBO-Kristall, bestehend aus Bariumdibortetraoxid verwendet, der im Phasenanpassungswinkel zum Strahlengang positioniert wird.^[377]

Der Abtastimpuls, bestehend aus Weißlicht, entsteht durch die Verwendung von Saphir und CaF_2 als Medium. Der Laser (800 nm, 90 fs) wird dazu in einem Medium fokussiert, wobei ein Kontinuumspektrum im Bereich von 320 – 750 nm entsteht. Dieser Effekt ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt.^[378] Das Abtastlicht wird durch einen Strahlenteiler in zwei Strahlen mit gleicher Intensität aufgeteilt und wird in zwei verschiedenen Detektoren (Referenz- und Signalspektrometer) gemessen, um die Änderung der Absorption zu ermitteln. Aus diesen gemessenen Transmissionen wird der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderung berechnet.

Anregungs- und Abtastimpuls werden nach ihrer Erzeugung zeitlich verzögert in die Probe geleitet. Dies wird durch die Verzögerung des optischen Weges des Anregungsimpulses erreicht. Nach dem Durchlaufen des Lasers durch die Probe wird das Licht im Signalspektrometer registriert, welches aus

einer Diodenzeile besteht, diese wiederum besitzt 42 Dioden mit einer Wellenlängenauflösung von 8 nm. Durch einen Analog-Digital-Wandler werden die Signale an den PC übermittelt.

Für die Messung wurde der entsprechende HTI im gewünschten Lösungsmittel gelöst und die Lösung von einer peristaltischen Pumpe senkrecht zum Strahlengang durch eine Durchflussküvette aus Quarz gepumpt. Die Durchflussgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass die Probe nie einer Zweifachbelichtung ausgesetzt wurde.

Transiente Spektren zeigen die Absorptionsänderung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand und werden als Funktion von Zeit und Wellenlänge abgebildet. Die Reaktionskinetiken werden durch multiexponentielle Funktionen (Formel 55) berechnet. Dazu wurde ein Programm am Lehrstuhl für *BioMolekulare Optik* der *Universität München* entwickelt, an dem die Datenmatrix an die Funktion angepasst wird.

$$\Delta A_{fit} = GA(\lambda, t_0, K K) + AF(\lambda, t_0, K K) \times \sum_{i \geq 0} a_i(\lambda) \times e^{\frac{-(t_D - t_0)}{\tau_i}} \quad \text{Formel 55}$$

Der erste Term GA besteht aus einer Gauß-Funktion, sowie deren erste und zweite Ableitung. Der Term GA und die Apparatefunktion AF sind beide abhängig von der Wellenlänge, einer Korrektur des Nullpunkts und einer Kreuzkorrelation. Die Zerfallsprozesse können durch mehrere Konstanten (τ_i) beschrieben werden. Für eine erleichterte Auswertung der transienten Daten werden aus dem globalen multiexponentiellen Fit Zerfallsspektren (DAS, engl. *decay associated spectrum*) $a_i(\lambda)$ berechnet, welche die spektrale Änderung zeigen, die mit der Zeitkonstante τ_i beim Übergang vom Zustand i in andere Zustände übergehen. Ein negatives Signal zeigt eine Zunahme des transienten Signals und kann durch den Aufbau einer ESA oder dem Zerfall einer SE entstehen. Ein positives Signal entspricht einer Abnahme der Absorptionsänderung, verursacht durch den Zerfall einer ESA oder dem Aufbau einer SE.

18.2.9.2 Transiente Fluoreszenz

Emissionseigenschaften der HTI Moleküle im Pikosekundenbereich und die zeitliche Entwicklung wurden durch transiente Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Ein ähnlicher Aufbau wie für die transiente Absorptionsspektroskopie wurde auch hier verwendet.

Die Probe wird mit einem femtosekundengepulsten Laser (Clark CPA 2001, 180 fs, 778 nm, 1 kHz) angeregt.^[379] Die Wellenlänge entspricht durch die Frequenzverdoppelung mit einem BBO-Kristall 389 nm. Die Probe wird durch eine Durchflussküvette gepumpt, während der Laser die Probe mit einer

Impulsenergie von 100 nJ anregt. Die Geschwindigkeit der Durchflussrate ist so eingestellt, dass die Probe nicht zweimal hintereinander angeregt wird. Eine Schmierbildkamera (engl. *streak camera* Hamamatsu streak camera; C5680-24 C) kann in einem Zeitbereich von 5 ps bis 30 ns durch Einzelphotonenzählmodus die Emission detektieren. Die Funktionsweise einer Schmierbildkamera ist in der Literatur beschrieben.^[379-380] Nach der Datenaufnahme konnten diese mit der *HPD-TA8* Software Jitter-korrigiert werden.

18.2.10 Absorptions- und IR-Photodissoziationsspektroskopie

Die Experimente wurden in einem ISORI Instrument durchgeführt und wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[381] ISORI (engl. *Ion Spectroscopy of Reaction Intermediates*) besteht aus einer Tieftemperatur Ionenfalle sowie aus einem TSQ 7000 Instrument (*Thermo Finnigan*).^[382] Die Ionen wurden in einer Elektrospray-Ionenquelle generiert und im ersten Quadrupol massenselektiert. Anschließend gelangen sie über einen Quadrupol Deflektor in einen Oktopol und letztlich in die Ionenfalle. Die Ionenfalle besteht aus einer Kupferbox, welche mit einer Kaltstufe verbunden ist. Die Ionen sind hier gefangen und werden durch Kollision mit dem Helium Gas abgekühlt, welches durch ein spezielles Ventil direkt in die Falle geleitet wird.^[383] Somit werden Temperaturen von bis zu 2,6 K erreichen. Gleichzeitig werden Komplexe aus den Molekülen und dem Helium Gas ($[M \cdot He]^+$) gebildet. Die Ionen werden mit einem Laser bestrahlt. Die $[M \cdot He]^+$ Komplexe werden durch einen zweiten Quadrupol selektiert und mit einem Daly-Detektor analysiert.

Für die Bestrahlung mit IR-Licht bei He-IRPD Experimenten wurden ein Nd:YAG Laser (*Surelite EX* von *Continuum*) sowie optischer parametrischer Oszillator (OPO) und ein optischer parametrischer Verstärker (OPA) (*LaserVision*) verwendet. Für vis-PD Experimente wurde ein Superkontinuumlaser (*NKT Photonics SuperK Extreme*) verwendet.

18.2.11 Job Plot

Der Job Plot ist eine Methode, die vor allem in der supramolekularen Chemie verwendet wird, um Bindungsstöchiometrien zwischen Wirt und Gast zu bestimmen. Bei Methoden der kontinuierlichen Variationen (MCV, engl. methods of continuous variations), zu welcher auch der Job Plot gezählt wird, wird die Gesamtkonzentration von W und G konstant gehalten, nur die Molverhältnisse zueinander werden verändert. Wenn eine Wechselwirkung zwischen Wirt (W) und Gast (G) vorliegt, zum Beispiel durch aromatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Dipolwechselwirkungen, wird ein Gleichgewicht gebildet,



wobei n und m die Stöchiometriekoeffizienten sind. Die Konzentration einer Molfraktion X_W oder X_G wird auf die x-Achse aufgetragen. X_W wird durch Formel 57 berechnet,

$$X_W = \frac{[W]}{[W] + [G]} = 1 - X_G \quad \text{Formel 57}$$

wobei $[W]$ die Konzentration des Wirtes und $[G]$ die Konzentration des Gastes ist. Bei allen Job Plots wird die Konzentration der Molfraktion X_W oder X_G auf die x-Achse aufgetragen. Die Einheit der y-Achse ist von der Messung abhängig, bei UV-Vis Messungen wird die Absorption aufgetragen, $\Delta\delta$ bei NMR Titrationen.^[384-385] Die Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ wird zwischen ausgewählten Protonen des Wirtes und dem Komplex bestimmt. Wenn $\Delta\delta$ gegen X_W oder X_G aufgetragen wird, wird eine Kurve erhalten, bei der das Maximum das Bindungsverhältnis W_nG_m wiedergibt. Wenn das Maximum bei $X_W = 0,33$ vorliegt, liegt eine WG_2 Stöchiometrie vor, bei $X_W = 0,5$ eine WG Stöchiometrie und bei $X_W = 0,66$ eine W_2G Stöchiometrie. Anhand der Kurve kann auch abgeschätzt werden, wie hoch die Bindungskonstante ist. Spitz zulaufende Kurven deuten auf höher Bindungskonstanten als breite Kurven mit einem Plateau am Maximum.

Für die Durchführung eines Job Plots durch ^1H -NMR Spektroskopie werden zwei Stammlösungen mit gleicher Konzentration von Wirt und Gast hergestellt. Die Herstellung dieser Lösungen sollte mit großer Sorgfalt erfolgen, da die Verschiebung der Signale entscheidend für die Qualität des Job Plots ist. Um dabei die maximale Konzentration an dem bindenden Isomer zu erreichen, wurde vorher die Stammlösung der Pinzette mit Licht der entsprechenden Wellenlänge (435 nm für die *Z/E*-Isomerisierung oder 530 nm für die *E/Z*-Isomerisierung) bestrahlt. Von diesen zwei Stammlösungen werden jeweils eine bestimmte Menge in NMR Röhrchen überführt, sodass jeweils die

Gesamtkonzentration an Wirt und Gast konstant ist. Die Molfraktion X_W wird in konstanten Schritten zwischen 0 und 1 variiert. Für die Auswertung wird die Verschiebung ausgewählter Protonen vom Wirt bestimmt. Auf der y-Achse wird die Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ mit dem Term X_W (Formel 57) multipliziert und gegen die Molfraktion X_W (x-Achse) aufgetragen.

18.2.12 Titration zur Bestimmung der Bindungskonstante

Die Bindungskonstanten können durch ^1H -NMR Titrations bestimmt werden, wenn diese kleiner als $100.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind.^[343] Weitere Möglichkeiten zur Bestimmung der Bindungskonstanten sind Absorptions- oder Fluoreszenzspektroskopie.^[343] Abhängig der Messmethode wird in einer Lösung bei unterschiedlichen Wirt-Gast Verhältnissen entweder die chemische Verschiebung von Protonen (^1H -NMR Spektroskopie), oder die Verschiebung von Absorptions- oder Fluoreszenzbanden detektiert. Aus dieser Verschiebung der Signale kann die Bindungskonstante des Systems berechnet werden.

Für die Titration mittels ^1H -NMR Spektroskopie werden zwei Stammlösungen hergestellt, einmal ohne die titrierende Spezies und einmal mit maximaler Konzentration der titrierenden Spezies. Um über die gesamte Titration die Konzentration der nicht variierten Spezies konstant zu halten, enthalten zweckmäßigerweise beide Stammlösungen dieselbe Konzentration dieser Spezies. Während der Titration werden dann diese beiden Stammlösungen in unterschiedlichen Verhältnissen zusammengegeben. Diese Art von Messmethode wird Verdünnungsmethode (engl. dilution method) genannt. Bei schlechter Löslichkeit des Gastes ist es ratsam dessen Konzentration konstant zu halten.

Im Folgenden wird die Durchführung einer Titration beschrieben, bei der die Konzentration des Gastes konstant gehalten wird. Zwei Stammlösungen werden hergestellt, Stammlösung A enthält Wirt und Gast, Stammlösung B nur Wirt, jedoch mit gleicher Konzentration wie in Stammlösung A. Anschließend werden die Lösungen mit der entsprechenden Wellenlänge bestrahlt um somit ein maximale Konzentration der bindenden Spezies zu erhalten. Zwei NMR Röhrchen werden jeweils mit einer definierten Menge an Stammlösung A und B befüllt und ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen. Anschließend wird eine definierte Menge der entsprechend anderen Stammlösung zugegeben. Nach jeder Zugabe wird die Lösung sorgfältig gemischt und gegebenenfalls vorsichtig erwärmt. Ein ^1H -NMR Spektrum wird nach jeder Zugabe aufgenommen und die chemische Verschiebung von ausgewählten Protonen wird bestimmt. Die Daten werden in eine Excel-Vorlage von der Homepage <http://supramolecular.org> eingetragen. Mit der berechneten Konzentration von Wirt und Gast sowie der chemischen Verschiebung von mindestens drei Protonen kann die Bindungskonstante durch die Anwendung *Bindfit* auf der Homepage <http://supramolecular.org> berechnet werden.

Die Berechnung der Bindungskonstante einer 1:1 Bindungsstöchiometrie wird im Folgenden kurz vorgestellt. *Bindfit* beruht auf den folgenden Formeln und K_a wird durch das Programm automatisch

berechnet. Bei einer 1:1 Stöchiometrie wird ein Gleichgewicht von Wirt (W) und Gast (G) zum Komplex (WG) mit einer Bindungskonstante K_a durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben:

$$K_a = \frac{[WG]}{[W][G]} \quad \text{Formel 58}$$

Die Gesamtkonzentration des Wirtes $[W]_0$ kann durch Formel 59 berechnet werden:

$$[W]_0 = [W] + [WG] \quad \text{Formel 59}$$

wobei $[W]$ der Konzentration des ungebundenen Wirtes und $[WG]$ der Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes entsprechen. Entsprechend wird die Gesamtkonzentration des Gastes $[G]_0$ definiert:

$$[G]_0 = [G] + [WG] \quad \text{Formel 60}$$

In Experimenten kann die Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes oder des freien Wirtes oder Gastes nicht direkt bestimmt werden. Daher wird für die Bestimmung der Bindungskonstante K_a die Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes indirekt bestimmt, zum Beispiel bei Titrationsexperimenten durch die Signalverschiebung in ^1H NMR Spektren. Diese werden bei einer konstanten Konzentration einer Komponente durchgeführt, während die andere Konzentration variiert wird. Bei der Durchführung wird eine physikalische Änderung des Systems durch spektroskopische Methoden beobachtet und anschließend als Funktion von zugefügten Gast (oder Wirt) gegen Wirt (oder Gast) in einem Graphen dargestellt. Diese Titrationskurve entspricht einer Bindungsisotherme und wird anschließend mathematisch gefittet. Die physikalische Änderung ΔY kann der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum entsprechen und korreliert mit der Konzentration des Komplexes $[WG]$. Somit gilt für die physikalische Änderung folgende Formel:

$$Y = Y_W[W] + Y_G[G] + Y_{WG}[WG] \quad \text{Formel 61}$$

Formel 61 kann auch als Funktion der Molfraktion X dargestellt werden, wobei $X_X = [X]/[X]_0$ gilt:

$$Y = Y_W X_W + Y_G X_{WG} + Y_{WG} X_{WG} \quad \text{Formel 62}$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz (Formel 58) und der Formel 60 kann folgender Zusammenhang aufgestellt werden:

$$X_{WG} = \frac{K_a [G]}{1 + K_a [G]} = \frac{[WG]}{[W]_0} \quad \text{Formel 63}$$

Formel 63 beschreibt die allgemeine Bindungsisotherme für eine 1:1 Bindungsstöchiometrie. Diese Formel kann umgestellt werden, sodass gilt:

$$[WG] = \frac{[W]_0 K_a [G]}{1 + K_a [G]} \quad \text{Formel 64}$$

Durch Einsetzen in Formel 60 und Umstellung wird folgende Formel erhalten:

$$G^2 - [G] \left(G_0 - W_0 - \frac{1}{K_a} \right) - \frac{G_0}{K_a} = 0 \quad \text{Formel 65}$$

Aus Formel 65 kann die Konzentration des freien Gastes berechnet werden:

$$[G] = \frac{1}{2} \left(G_0 - H_0 - \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\left(G_0 - H_0 - \frac{1}{K_a} \right)^2 + 4 \frac{G_0}{K_a}} \quad \text{Formel 66}$$

Aus der Formel 59, Formel 60 und Formel 27 kann die Berechnung der Bindungskonstante K_a folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$K_a = \frac{[WG]}{([H]_0 - [WG])([G]_0 - [G])} \quad \text{Formel 67}$$

Durch Umstellen dieser Formel 67 kann die Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes nun berechnet werden:

$$[WG] = \frac{1}{2} \left(G_0 + W_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\left(G_0 - W_0 - \frac{1}{K_a} \right)^2 + 4[W_0][G_0]} \quad \text{Formel 68}$$

Die chemische Verschiebung bei der NMR Titration ist unabhängig der Gastkonzentration $[G]$, sodass Formel 62 umgeformt werden kann:

$$\Delta Y = \Delta \delta = \delta_{\Delta WG} \left(\frac{[WG]}{[W]_0} \right) \quad \text{Formel 69}$$

ΔY entspricht der physikalischen Änderung einer Titration. Bei einer NMR Titration gilt somit $\Delta Y = \Delta \delta$.

Mit Hilfe der berechneten Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes $[WG]$ (Formel 68), den bekannten Konzentrationen $[W]_0$ und $[G]_0$ und den Daten der NMR Titration kann von Computerprogrammen durch nicht-lineare Regression K_a und $\delta_{\Delta WG}$ gefittet werden.

18.3 Synthesevorschriften

18.3.1 Synthesevorschriften von HTIs

HTI Synthese Methode A:

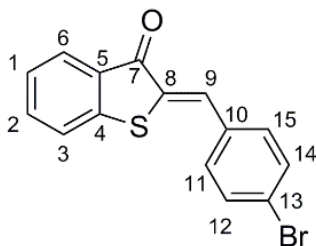
Zu 2-Phenylthioessigsäure (**37**) wurde Thionylchlorid zugegeben und für 1 h bei 90 °C gerührt. Thionylchlorid wurde *in vacuo* bei 50 °C entfernt. Zu dem Säurechlorid wurde 1,2-Dichlorethan (DCE) hinzugefügt und auf 0 °C gekühlt. AlCl_3 wurde portionsweise langsam hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C und für 2 h bei 23 °C unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis/Wasser (150 mL) geschüttet und die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 150 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt Benzothiophen-3(2*H*)-on wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Benzothiophen-3(2*H*)-on wurde in Benzol gelöst. Der entsprechende Aldehyd und Piperidin wurden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt und auf 23 °C abgekühlt. Zu der Mischung wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (150 mL) hinzugefügt und mit Ethylacetat (3 x 200 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Weitere Aufreinigungsschritte sind bei den jeweiligen HTIs zu finden. Die Ansatzgröße ist jeweils bei den Synthesen der HTIs angegeben.

HTI Synthese Methode B:

Zu 2-Phenylthioessigsäure (**37**) wurde Thionylchlorid und in katalytischen Mengen DMF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei 23 °C gerührt. Thionylchlorid wurde *in vacuo* bei 50 °C entfernt. Zu dem Säurechlorid wurde 1,2-Dichlorethan (DCE) hinzugefügt und auf 0 °C gekühlt. AlCl₃ wurde portionsweise langsam hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C und für 2 h bei 23 °C unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis/Wasser (150 mL) geschüttet und die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt Benzothiophen-3(2*H*)-on wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Benzothiophen-3(2*H*)-on wurde in Benzol gelöst und der entsprechende Aldehyd sowie Piperidin wurden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt und auf 23 °C abgekühlt. Zu der Mischung wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (150 mL) hinzugefügt und mit Ethylacetat (3 x 200 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Weitere Aufreinigungsschritte sind bei den jeweiligen HTIs zu finden. Die Ansatzgröße ist jeweils bei den Synthesen der HTIs angegeben.

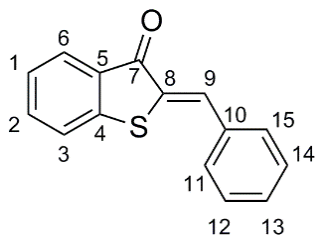
2-(4-Bromobenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (1)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **1** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,95 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (34,93 Äq., 2,30 mL, 31,53 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,82 Äq., 700 mg, 5,25 mmol), DCE (10 mL), Benzol (10 mL), 4-Bromobenzaldehyd (1,00 Äq., 167 mg, 0,90 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **1** (96 mg, 0,30 mmol, 34%) wurde als gelbe, mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Z-Isomer: R_f =0,60 (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 165 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =7,94 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,87 (s, 1H; H-C(9)), 7,61 (d, ³*J*(H,H)=8,7 Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 7,61-7,56 (m, 1H; H-C(2)), 7,57 (d, ³*J*(H,H)=8,7 Hz, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,53-7,49 (m, 1H; H-C(3)), 7,31 ppm (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ =188,7 (C(7)), 145,9 (C(4)), 135,6 (C(2)), 133,3 (C(10)), 132,5 (C(12), C(14)), 132,3 (C(11), C(15)), 132,2 (C(9)), 131,1 (C(8)), 130,4 (C(5)), 127,3 (C(6)), 126,0 (C(1)), 124,7 (C(13)), 124,1 ppm (C(3)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ =7,96-7,89 (m, 1H; H-C(6)), 7,87 (s, 1H; H-C(9)), 7,71-7,59 (m, 5H; H-C(2), H-C(11), H-C(15), H-C(12), H-C(14)), 7,59-7,53 (m, 1H; H-C(3)), 7,35 ppm (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 6,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(1)); IR: $\tilde{\nu}$ =3337w, 3062w, 1684s, 1593s, 1584m, 1571s, 1555m, 1483m, 1461w, 1450s, 1396m, 1324w, 1316w, 1280s, 1231w, 1220m, 1202m, 1181m, 1164w, 1119w, 1068s, 1046vs, 1020m, 1004s, 950w, 906m, 897m, 867w, 821m, 800m, 778m, 738vs, 724m, 700w, 688w, 675m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 436 (14.400), 421 (*sh.*) (12.300), 335 (19.000), 333 (19.200), 322 (22.100), 309 (*sh.*) (17.400 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 316 (80) [*M*], 237 (100) [C₁₅H₉OS], 208 (20), 165 (10), 119 (30), 89 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₅H₉BrOS]: 315,9557, gef. 315,9543; EA ber. (%) für C₁₅H₉BrOS: C 56,80, H 2,86, S 10,11, gef. C 56,74, H 3,01, S 10,24.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ =8,03-7,94 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,86-7,79 (m, 1H; H-C(6)), 7,66-7,52 (m, 3H; H-C(2), H-C(12), H-C(14)), 7,51-7,43 (m, 1H; H-C(3)), 7,35-7,24 (m, 1H; H-C(1)), 7,20 ppm (s, 1H; H-C(9)); UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 454 (8.200), 341 (*sh.*) (19.000), 328 (21.600), 313 (20.100 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

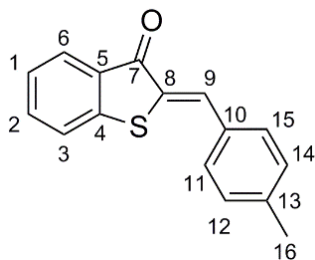
2-Benzylidenebenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (2)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **2** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,98 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (35,22 Äq., 2,30 mL, 31,53 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,86 Äq., 700 mg, 5,25 mmol), DCE (10 mL), Benzol (10 mL), Benzaldehyd (1,00 Äq., 91 µL, 0,90 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **2** (112 mg, 0,47 mmol, 52%) wurde als gelbe, mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Z-Isomer: *R*_F=0,67 (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 134 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=7,97 (s, 1H; H-C(9)), 7,95 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,75-7,70 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,59 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,53-7,50 (m, 1H; H-C(3)), 7,50-7,47 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 7,45-7,40 (m, 1H; H-C(13)), 7,31 ppm (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ=188,8 (C(7)), 146,3 (C(4)), 135,4 (C(2)), 134,5 (C(10)), 133,7 (C(9)), 131,2 (C(11), C(15)), 130,6 (C(8)), 130,4 (C(5)), 130,3 (C(13)), 129,2 (C(12), C(14)), 127,2 (C(6)), 125,8 (C(1)), 124,1 ppm (C(3)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=7,95 (s, 1H; H-C(9)), 7,92 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,80-7,70 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,69-7,44 (m, 5H; H-C(2), H-C(3), H-C(12), H-C(15), H-C(13)), 7,34 ppm (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 6,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,5 Hz, 1H; H-C(1)); IR: $\tilde{\nu}$ =3337w, 3075w, 3056w, 3028w, 2996w, 1684m, 1604w, 1586m, 1566m, 1490w, 1445m, 1387w, 1336m, 1312m, 1279s, 1226w, 1220w, 1201w, 1185w, 1161w, 1152w, 1122w, 1102w, 1074w, 1065m, 1047m, 1018m, 999w, 950w, 909m, 892w, 875w, 866w, 822w, 755m, 739vs, 722m, 682m, 672vs cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 433 (12.600), 417 (*sh.*) (10.700), 328 (17.000), 315 (19.800), 303 (*sh.*) (15.600 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 238 (50) [*M*], 237 (100) [C₁₅H₉OS]; HR-EI-MS ber. [C₁₅H₁₀OS]: 238,0452, gef. 238,0439.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=8,14-8,01 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,84 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,50-7,40 (m, 5H; H-C(2), H-C(3), H-C(12), H-C(14), H-C(13)), 7,42 (s, 1H; H-C(9)), 7,30 ppm (ddd, ³*J*(H,H)=7,8, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(1)); UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 457 (5.600), 336 (*sh.*) (10.400), 321 (13.500), 308 (*sh.*) (11.400 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

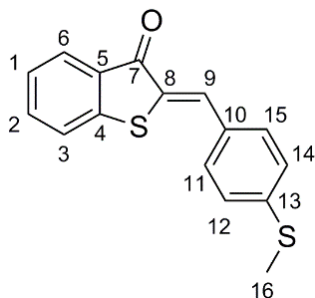
2-(4-Methylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (3)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **3** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,33 Äq., 1,00 g, 5,94 mmol), Thionylchlorid (30,02 Äq., 3,90 mL, 53,47 mmol), DMF (3 Tropfen), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,05 Äq., 1,20 g, 9,00 mmol), DCE (12 mL), Benzol (12 mL), *p*-Tolualdehyd (1,00 Äq., 0,21 mL, 1,78 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **3** (296 mg, 1,17 mmol, 66%) wurde als gelbe Kristalle erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,49 (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 137 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=7,96 (s, 1H; H-C(9)), 7,94 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,62 (d, ³*J*(H,H)=8,1 Hz, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,59-7,56 (m, 1H; H-C(2)), 7,51 (d, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,32-7,28 (m, 3H; H-C(1), H-C(12), H-C(14)), 2,42 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ=188,8 (C(7)), 146,3 (C(4)), 141,0 (C(13)), 135,3 (C(2)), 133,9 (C(9)), 131,7 (C(10)), 131,2 (C(11), C(15)), 130,8 (C(5)), 130,0 (C(12), C(14)), 129,4 (C(8)), 127,2 (C(6)), 125,7 (C(1)), 124,0 (C(3)), 21,8 ppm (C(16)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=7,96-7,87 (m, 2H; H-C(9), H-C(6)), 7,70-7,61 (m, 3H; H-C(11), H-C(15), H-C(2)), 7,61-7,56 (m, 1H; H-C(3)), 7,39-7,28 (m, 3H; H-C(1), H-C(12), H-C(14)), 2,43 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); IR: $\tilde{\nu}$ =3329w, 3056w, 3024w, 2996w, 2912w, 2853w, 1964w, 1931w, 1906w, 1810w, 1680vs, 1625w, 1592s, 1568s, 1558s, 1519w, 1510m, 1479w, 1449s, 1409m, 1378w, 1358w, 1332m, 1313w, 1306w, 1313w, 1282vs, 1222w, 1206w, 1187m, 1156w, 1130w, 1108w, 1068vs, 1057s, 1018m, 963w, 942w, 905m, 868w, 858w, 823w, 810vs, 776m, 760w, 744s, 733vs, 706m, 688w, 675m, 657w cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 436 (15.600), 418 (*sh.*) (12.200), 335 (19.000), 323 (19.100 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 252 (70) [*M*], 251 (70), 237 (100) [C₁₅H₉OS]; HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₂OS]: 252,0609, gef. 252,0607; EA ber. (%) für C₁₆H₁₂OS: C 76,16, H 4,79, S 12,71, gef. C 76,11, H 4,87, S 12,91.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=8,04 (d, ³*J*(H,H)=8,2 Hz, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,85 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,62-7,52 (m, 1H; H-C(2)), 7,50-7,43 (m, 1H; H-C(3)), 7,31-7,22 (m, 4H; H-C(9), H-C(1), H-C(12), H-C(14)), 2,42 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 461 (9.900), 341 (19.000), 328 (20.500 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

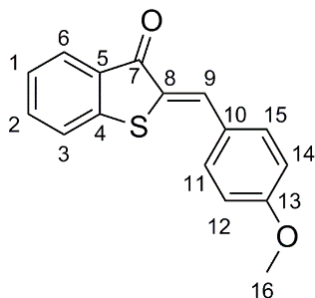
2-(4-(Methylthio)benzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (4)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **4** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,98 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (18,30 Äq., 2,0 mL, 27,42 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (3,00 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (6 mL), Benzol (10 mL), 4-Methylthiobenzaldehyd (**40**) (1,00 Äq., 228 mg, 1,50 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **4** (71 mg, 0,25 mmol, 17%) wurde als gelbe Kristalle erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,45$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 158 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta=7,92$ (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,90 (s, 1H; H-C(9)), 7,63-7,59 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,56 (ddd, ³*J*(H,H)=8,5, 7,3 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,51-7,48 (m, 1H; H-C(3)), 7,31-7,27 (m, 3H; H-C(1), H-C(12), H-C(14)), 2,53 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta=188,6$ (C(7)), 145,8 (C(4)), 142,4 (C(13)), 135,1 (C(2)), 133,2 (C(9)), 131,3 (C(11), C(15)), 130,6 (C(10)), 130,5 (C(5)), 129,2 (C(8)), 127,0 (C(6)), 125,9 (C(12), C(14)), 125,6 (C(1)), 123,9 (C(3)), 15,0 ppm (C(16)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta=7,93$ -7,85 (m, 2H; H-C(6), H-C(9)), 7,69-7,59 (m, 3H; H-C(2), H-C(12), H-C(14)), 7,61-7,54 (m, 1H; H-C(3)), 7,38-7,29 (m, 3H; H-C(1), H-C(11), H-C(15)), 2,53 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); IR: $\tilde{\nu}=2918w$, 2362w, 2336w, 1670s, 1579m, 1562s, 1508w, 1489w, 1486w, 1445m, 1432m, 1422m, 1404m, 1332w, 1312w, 1281m, 1220w, 1207w, 1188m, 1157w, 1129w, 1105w, 1094w, 1066m, 1053m, 1015m, 1009m, 985w, 964m, 914w, 899m, 867w, 823w, 804m, 780m, 738vs, 708w, 684w, 676m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 449 (22.800), 424 (*sh.*) (16.100), 364 (15.200 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 284 (100) [*M*], 237 (80) [C₁₅H₉OS], 165 (10), 58 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₂OS₂]: 284,0330, gef. 284,0319; EA ber. (%) für C₁₆H₁₂OS₂: C 67,57, H 4,25, S 22,55, gef. C 67,27, H 4,29, S 22,28.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta=8,12$ (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 2H; H-C(11), H-C(15)) 7,88-7,81 (m, 1H; H-C(6)), 7,59-7,53 (m, 1H; H-C(2)), 7,51-7,43 (m, 1H; H-C(3)), 7,30 (s, 1H; H-C(9)), 7,35-7,28 (m, 1H; H-C(1)), 7,24 (d, ³*J*(H,H)=8,7 Hz, 2H; H-C(11), H-C(15)), 2,53 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 459 (15.400), 369 (19.000 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

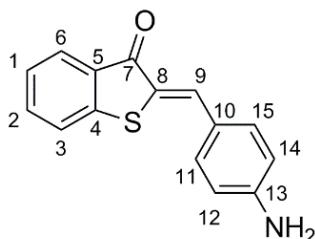
2-(4-Methoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (5)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **5** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,34 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (12,36 Äq., 2,00 mL, 27,42 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl_3 (2,03 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (10 mL), *p*-Anisaldehyd (1,00 Äq., 0,27 mL, 2,22 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **5** (175 mg, 0,65 mmol, 29%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,44$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 156 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta=7,94\text{--}7,91$ (m, 2H; H-C(6), H-C(9)), 7,68–7,65 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,55 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 6,9 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,49 (d, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,30–7,26 (m, 1H; H-C(1)), 7,01–6,97 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,86 ppm (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta=188,6$ (C(7)), 161,3 (C(13)), 146,0 (C(4)), 134,9 (C(2)), 133,7 (C(9)), 133,0 (C(11), C(15)), 130,8 (C(5)), 127,8 (C(8)), 127,0 (C(10)), 126,9 (C(6)), 125,5 (C(1)), 123,8 (C(3)), 114,6 (C(12), C(14)), 55,4 ppm (C(16)); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=7,94\text{--}7,86$ (m, 2H; H-C(6), H-C(9)), 7,75–7,66 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,63–7,51 (m, 2H; H-C(2), H-C(3)), 7,37–7,27 (m, 1H; H-C(1)), 7,08–6,99 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,88 ppm (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$); IR: $\tilde{\nu}=3060\text{w}$, 2845w, 1672m, 1677m, 1597s, 1590s, 1562s, 1511s, 1469w, 1446m, 1424m, 1340w, 1310w, 1298w, 1286m, 1264vs, 1229m, 1210m, 1197m, 1182s, 1154w, 1121w, 1069s, 1057s, 1020s, 951w, 928w, 916w, 902w, 864w, 819vs, 797w, 778w, 759w, 733vs, 715w, 690w, 676w, 662w cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 442 (17.900), 420 (*sh.*) (13.000), 347 (17.200 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 268 (100) [*M*], 253 (30) [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$], 237 (40) [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{OS}$], 225 (10), 197 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$]: 268,0558, gef. 268,0552; EA ber. (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C 71,62, H 4,51, S 11,95, gef. C 71,59, H 4,65, S 12,25.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=8,22$ (dd, $^3J(\text{H,H})=9,1$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,6$ Hz, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,87–7,81 (m, 1H; H-C(6)), 7,57–7,53 (m, 1H; H-C(2)), 7,49–7,42 (m, 1H; H-C(3)), 7,31–7,23 (m, 1H; H-C(1)), 7,22 (s, 1H; H-C(9)), 7,00–6,91 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,88 ppm (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$); UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 467 (13.700), 354 (23.700 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

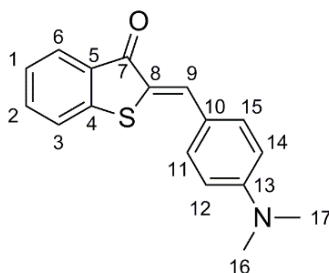
2-(4-Aminobenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (6)

Das Rohprodukt (**27**) (320 mg, 0,91 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (10 ml) gelöst und TFA (5 mL) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 min bei 23 °C gerührt und anschließend mit gesättigter K_2CO_3 Lösung neutralisiert. Die Lösung wurde mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (1:1) extrahiert, die organische Phasen abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 8:2) aufgereinigt und aus Heptan umkristallisiert. HTI **6** (160 mg, 0,63 mmol, 69%) wurde als roter Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,17$ (*i*Hex/EtOAc 8:2); Smp. 203 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=7,88$ (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,86 (s, 1H; H-C(9)), 7,60-7,57 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,57-7,53 (m, 2H; H-C(2), H-C(3)), 7,30 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$, 6,6 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,5$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,79-6,73 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 4,22 ppm (*br s*, 2H; $\text{H}_2\text{-N}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=188,5$ (C(7)), 149,7 (C(13)), 146,2 (C(4)), 135,0 (C(2)), 134,6 (C(9)), 133,7 (C(11), C(15)), 131,5 (C(5)), 126,9 (C(6)), 126,0 (C(8)), 125,7 (C(1)), 124,5 (C(10)), 124,3 (C(3)), 115,2 ppm (C(12), C(14)); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=7,95$ -7,84 (m, 2H; H-C(9), H-C(6)), 7,63-7,53 (m, 4H; H-C(2), H-C(3), H-C(11), H-C(15)), 7,32 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,6$, 5,9 Hz, $^4J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,84-6,71 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 4,23 ppm (*br s*, 2H; $\text{H}_2\text{-N}$); IR: $\tilde{\nu}=3439\text{w}$, 3397w, 3352w, 3315w, 3209w, 1659w, 1648m, 1641m, 1626m, 1602m, 1587s, 1567m, 1561m, 1543vs, 1536vs, 1508vs, 1455m, 1447s, 1439s, 1335m, 1312m, 1301m, 1234w, 1210m, 1176s, 1158m, 1143m, 1120w, 1070vs, 1059s, 1024m, 1017m, 957w, 953w, 940w, 914m, 908m, 901w, 875w, 861w, 843w, 825s, 804m, 782m, 753w, 739s, 732s, 720m, 688w, 677m, 667w, 661w cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 457 (28.100), 364 (14.400 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 253 (90) [*M*], 252 (100), 237 (20) [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{OS}$], 117 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NOS}$]: 253,0561, gef. 252,0477; EA ber. (%) für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NOS}$: C 72,57, H 5,37, N 4,98, S 11,40, gef. C 72,34, H 5,46, N 4,93, S 11,51.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=8,27$ -8,15 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,87-7,81 (m, 1H; H-C(6)), 7,66-7,51 (m, 1H; H-C(2)), 7,51-7,43 (m, 1H; H-C(3)), 7,31-7,22 (m, 1H; H-C(1)), 7,16 (s, 1H; H-C(9)), 6,74-6,66 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 4,23 ppm (*br s*, 2H; $\text{H}_2\text{-N}$); UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 488 (23.600), 373 (22200 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

2-(4-(Dimethylamino)benzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (7)

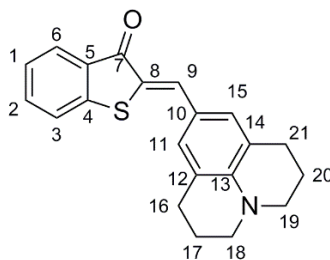
Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **7** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,49 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (13,73 Äq., 2,00 mL, 27,42 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (2,25 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (10 mL), 4-(Dimethylamino)benzaldehyd (1,00 Äq., 298 mg, 2,00 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **7** (107 mg, 0,38 mmol, 13%) wurde als rote Kristalle erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,25 (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 170°C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=7,95 (s, 1H; H-C(9)), 7,93 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,66-7,61 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,53 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 6,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,50 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(3)), 7,27 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 6,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(1)), 6,78 (d, ³*J*(H,H)=8,8 Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,07 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(17)); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ=188,3 (C(7)), 151,5 (C(13)), 145,8 (C(4)), 135,2 (C(9)), 134,3 (C(2)), 133,3 (C(11), (C(15))), 131,4 (C(5)), 126,7 (C(6)), 125,1 (C(1)), 124,7 (C(8)), 123,7 (C(3)), 121,9 (C(10)), 111,9 (C(12), (C(14))), 40,0 ppm (C(16), C(17)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=7,92-7,85 (m, 1H; H-C(6)), 7,29 (s, 1H; H-C(9)), 7,69-7,60 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,59-7,54 (m, 2H; H-C(2), H-C(3)), 7,30 (ddd, ³*J*(H,H)=8,2, 5,0 Hz, ⁴*J*(H,H)=3,2 Hz, 1H; H-C(1)), 6,84-6,72 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,07 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(17)); IR: $\tilde{\nu}$ =3310w, 2894w, 2853w, 2814w, 2113w, 1661vs, 1609m, 1578s, 1556vs, 1540s, 1519s, 1456m, 1447s, 1436s, 1409m, 1373s, 1337s, 1314m, 1301m, 1282s, 1229m, 1193s, 1172m, 1158s, 1120m, 1068vs, 1059s, 1019m, 998m, 958m, 947m, 931m, 915m, 908m, 874w, 812s, 803m, 788m, 742vs, 686w, 678m, 652w cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 486 (44.500), 386 (9.000 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 281 (100) [*M*], 264 (20), 237 (30) [C₁₅H₉OS]; HR-EI-MS ber. [C₁₇H₁₅NOS]: 281,0874, gef. 281,0866; EA ber. (%) für C₁₇H₁₅NOS: C 72,57, H 5,37, N 4,98, S 11,40, gef. C 72,34, H 5,46, N 4,93, S 11,51.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=8,37-8,25 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,87-7,82 (m, 1H; H-C(6)), 7,54-7,49 (m, 1H; H-C(2)), 7,49-7,42 (m, 1H; H-C(3)), 7,29-7,22 (m, 1H; H-C(1)), 7,15 (s, 1H; H-C(9)), 6,75-6,66 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,07 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(17)); UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 513 (35.500), 395 (17.200 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-((2,3,6,7-Tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-yl)methylene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (8)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **8** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,32 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (30,65 Äq., 2,00 mL, 27,42 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,03 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (10 mL), 9-Formyljulolidine (1,00 Äq., 180 mg, 0,90 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

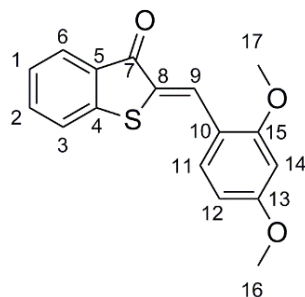
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Aluminumoxide *Aktivitätsstufe III*, *i*Hex/EtOAc 8:2 → 7:3) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **8** (33 mg, 11%) wurde als dunkellila Kristalle erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,22 (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 198 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ=7,86 (d, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, 1H; H-C(6)), 7,78 (s, 1H; H-C(9)), 7,57-7,53 (m, 2H; H-C(2), H-C(3)), 7,31-7,25 (m, 1H; H-C(1)), 7,19 (s, 2H; H-C(11), H-C(15)), 3,29 (t, ³*J*(H,H)=5,4 Hz, 4H; H₂-C(18), H₂-C(19)), 2,78 (t, ³*J*(H,H)=6,3 Hz, 4H; H₂-C(16), H₂-C(21)), 1,97 ppm (dddd, ³*J*(H,H)=6,3 Hz, 4H; H₂-C(17), H₂-C(20)); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ=187,9 (C(7)), 146,0 (C(4)), 145,7 (C(13)), 135,7 (C(9)), 134,4 (C(2)), 132,0 (C(5)), 131,4 (C(11), C(15)), 126,6 (C(6)), 125,4 (C(1)), 124,1 (C(3)), 123,4 (C(8)), 121,7 (C(12), C(14)), 120,9 (C(10)), 50,4 (C(18), C(19)), 28,2 (C(16), C(21)), 21,8 ppm (C(17), C(20)); ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈): δ=8,16 (s, 1H; H-C(9)), 7,95 (ddd, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,18-6,90 (vom Lösungsmittelsignal überlagert H-C(1), H-C(2), H-C(11), H-C(15)), 6,79 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 6,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(3)), 2,65 (t, ³*J*(H,H)=5,7 Hz, 4H; H₂-C(18), H₂-C(19)), 2,41 (t, ³*J*(H,H)=6,4 Hz, 4H; H₂-C(16), H₂-C(21)), 1,51 ppm (dddd, ³*J*(H,H)=6,3 Hz, 4H; H₂-C(17), H₂-C(20)); IR: $\tilde{\nu}$ =2952m, 2921s, 2852m, 2815m, 1729w, 1649s, 1611w, 1596m, 1583m, 1574m, 1543s, 1541s, 1538s, 1514vs, 1511vs, 1459s, 1446s, 1432vs, 1417s, 1358w, 1338w, 1331w, 1313vs, 1308vs, 1282s, 1261vs, 1216m, 1207s, 1193m, 1169s, 1163vs, 1076vs, 1067vs, 1047vs, 1018vs, 1010s, 989m, 939m, 914w, 908m, 902w, 883m, 873m, 865m, 857w, 798m, 786m, 742vs, 723m, 685w, 679w cm⁻¹; UV-Vis (C₇H₈): λ_{max} (ε) = 500 (46.000), 470 (*sh.*) (31.000), 392 (4.700 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 333 (60) [*M*], 149 (20), 125 (10), 111 (10), 97 (20), 83 (20), 71 (90), 57 (70), 43 (100); HR-EI-MS ber. [C₂₁H₁₉NOS]: 333,1187, gef. 333,1166.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈): δ=8,16 (s, 1H; H-C(9)), 7,96 (ddd, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,18-6,90 (vom Lösungsmittelsignal überlagert, H-C(1), H-C(2), H-C(11), H-C(15)), 6,87-6,75 (m, ³*J*(H,H)=7,7, 6,9, 1,3 Hz, 1H; H-C(3)), 2,65 (t, ³*J*(H,H)=6,0 Hz, 4H; H₂-C(18), H₂-C(19)), 2,51 (t, ³*J*(H,H)=6,3 Hz, 4H; H₂-C(16), H₂-C(21)), 1,51 ppm

(dddd, $^3J(\text{H,H})=5,7$ Hz, 4H; $\text{H}_2\text{-C}(17)$, $\text{H}_2\text{-C}(20)$); UV-Vis (C_7H_8): λ_{max} (ε) = 532 (39.800), 403 (10.500 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

2-(2,4-Dimethoxybenzylidene)-1-benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (9)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **9** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,49 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (13,72 Äq., 2,00 mL, 27,42 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl_3 (2,25 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (10 mL), 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (1,00 Äq., 332 mg, 2,0 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

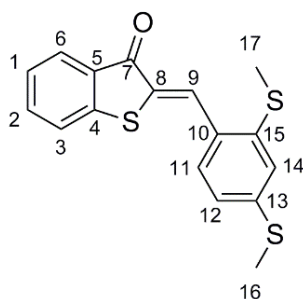
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 8:2) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **9** (30 mg, 0,10 mmol, 5%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,37$ (*i*Hex/EtOAc 8:2); Smp. 166 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta=8,40$ (s, 1H; H-C(9)), 7,94 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,6$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,74 (d, $^3J(\text{H,H})=8,7$ Hz, 1H; H-C(11)), 7,55 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,1 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,51-7,48 (m, 1H; H-C(3)), 7,28 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,0$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,62 (dd, $^3J(\text{H,H})=8,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=2,4$ Hz, 1H; H-C(12)), 6,48 (d, $^4J(\text{H,H})=2,4$ Hz, 1H; H-C(14)), 3,90 (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$), 3,88 ppm (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(17)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta=188,5$ (C(7)), 163,1 (C(13)), 160,9 (C(15)), 146,0 (C(4)), 134,6 (C(2)), 131,4 (C(11)), 131,1 (C(5)), 128,7 (C(9)), 127,5 (C(8)), 126,9 (C(6)), 125,2 (C(1)), 123,8 (C(3)), 116,7 (C(10)), 105,4 (C(12)), 98,4 (C(14)), 55,6 (C(16)), 55,5 ppm (C(17)); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=8,30$ (s, 1H; H-C(9)), 7,97-7,84 (m, 1H; H-C(6)), 7,73 (d, $^3J(\text{H,H})=8,7$ Hz, 1H; H-C(11)), 7,62-7,51 (m, 2H; H-C(2), H-C(3)), 7,30 (ddd, $^3J(\text{H,H})=9,2$, 6,3 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,9$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,64 (dd, $^3J(\text{H,H})=8,7$ Hz, $^5J(\text{H,H})=2,4$ Hz, 1H; H-C(12)), 6,51 (d, $^3J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 1H; H-C(14)), 3,91 (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$), 3,87 ppm (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(17)$); IR: $\tilde{\nu}=3325\text{w}$, 3111w, 3059w, 3032w, 2980w, 2940w, 2917w, 2881w, 2833w, 1818w, 1707w, 1674s, 1600m, 1578s, 1561vs, 1498s, 1469s, 1447s, 1432s, 1412m, 1334w, 1306s, 1270vs, 1208vs, 1186s, 1171s, 1118s, 1068s, 1054s, 1038s, 1021vs, 953m, 940m, 911s, 864m, 808vs, 799m, 776m, 733vs, 707m, 690m, 674m, 667m cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 453 (22.700), 358 (14.100 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 298 (40) [*M*], 267 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}$], 227 (10), 58 (10), 43 (30); HR-EI-MS ber.

[C₁₇H₁₄O₃S]: 298,0664, gef. 298,0657; EA ber. (%) für C₁₇H₁₄O₃S: C 68,44, H 4,73, S 10,75, gef. C 68,44, H 4,65, S 10,97.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=8,67 (d, ³J(H,H)=8,8 Hz, 1H; H-C(11)), 7,84-7,77 (m, 1H; H-C(6)), 7,62 (s, 1H; H-C(9)), 7,57-7,53 (m, 1H; H-C(2)), 7,44 (ddd, ³J(H,H)=7,2 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, ⁵J(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(3)), 7,27-7,20 (m, 1H; H-C(1)), 6,56 (dd, ³J(H,H)=8,8 Hz, ⁴J(H,H)=2,4 Hz, 1H; H-C(12)), 6,45 (d, ⁴J(H,H)=2,4 Hz, 1H; H-C(14)), 3,91 (s, 3H; H₃-C(16) oder H₃-C(17)), 3,87 ppm (s, 3H; H₃-C(16) oder H₃-C(17)); UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 467 (14.000), 364 (16.000 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,4-Bis(methylthio)benzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (10)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **10** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,48 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (13,70 Äq., 2,0 mL, 27,42 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (2,24 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (10 mL), 2,4-Bis(methylsulfanyl)benzaldehyd (1,00 Äq., 397 mg, 2,00 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

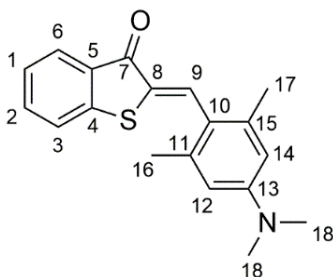
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **10** (35 mg, 0,11 mmol, 5%) wurde als braune Kristalle erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,29 (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 129 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ=8,36 (s, 1H; H-C(9)), 7,95 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,3 Hz, ⁵J(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,69 (d, ³J(H,H)=8,3 Hz, 1H; H-C(11)), 7,57 (ddd, ³J(H,H)=7,9, 7,2 Hz, ⁴J(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,48 (ddd, ³J(H,H)=7,9 Hz, ⁴J(H,H)=0,7 Hz, ⁵J(H,H)=0,3 Hz, 1H; H-C(3)), 7,29 (ddd, ³J(H,H)=7,7, 7,2 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 7,19 (d, ⁴J(H,H)=1,9 Hz, 1H; H-C(14)), 7,12 (dd, ³J(H,H)=8,1 Hz, ⁴J(H,H)=1,8 Hz, 1H; H-C(12)), 2,54 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,51 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ=188,2(C(7)), 146,0 (C(4)), 142,4 (C(13)), 142,3 (C(15)), 135,1 (C(2)), 131,1 (C(8)), 130,8 (C(5)), 129,9 (C(9)), 129,8 (C(10)), 129,4 (C(11)), 127,1 (C(6)), 125,5 (C(1)), 124,2 (C(14)), 123,9 (C(3)), 122,5 (C(12)), 16,8 (C(17)), 15,1 ppm (C(16)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ=8,28 (s, 1H; H-C(9)), 7,91 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,3 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,70 (d, ³J(H,H)=8,2 Hz, 1H; H-C(11)), 7,66-7,56 (m, 1H; H-C(2)), 7,52 (ddd, ³J(H,H)=8,0 Hz,

$^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,32 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,8$, 6,8 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,23-7,09 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,55 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,53 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); IR: $\tilde{\nu}=3064\text{w}$, 2985w, 2917w, 1667s, 1596w, 1574w, 1552m, 1538m, 1459w, 1442m, 1426m, 1415m, 1384m, 1332w, 1310w, 1276m, 1265m, 1223w, 1202m, 1153w, 1136w, 1112m, 1065s, 1047m, 1017m, 977m, 966m, 954m, 943w, 914w, 888w, 866w, 852w, 832m, 798w, 775m, 750w, 738vs, 690w, 674m cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 457 (18.600), 355 (9.900 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 330 (10) [M], 283 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{OS}_2$], 267 (20); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}_3$]: 330,0207, gef. 330,0198; EA ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}_3$: C 61,78, H 4,27, S 29,10, gef. C 61,62, H 4,34, S 28,93.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta=7,90$ (d, $^3J(\text{H,H})=8,3$ Hz, 1H; H-C(11)), 7,77 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,8$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,64-7,53 (m, 1H; H-C(2)), 7,50-7,42 (m, 1H; H-C(3)), 7,48 (s, 1H; H-C(9)), 7,38-7,28 (m, 1H; H-C(1)), 7,14-7,02 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,49 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,54 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 466 (13.800), 357 (11.200 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm

2-(4-(Dimethylamino)-2,6-dimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (11)



Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **11** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,95 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (30,37 Äq., 2,00 mL, 27,42 mmol), AlCl_3 (4,98 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (10 mL), 4-Dimethylamino-2,6-dimethylbenzaldehyd (**46**) (1,00 Äq., 0,16 g, 0,90 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

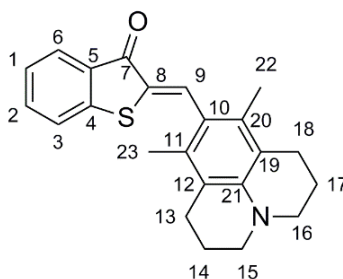
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 98:2) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **11** (36 mg, 0,12 mmol, 13%) wurde als rote Kristalle erhalten.

Z-Isomer: $R_f = 0,25$ (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 141 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,09$ (s, 1H; H-C(9)), 7,92 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,53 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,2 Hz, $^3J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,39 (dt, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, $^4J(\text{H,H})=0,9$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,29-7,22 (m, 1H; H-C(1)), 6,46 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,98 (s, 6H; 2xH₃-C(18)), 2,29 (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(17)); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,03$ (s, 1H; H-C(9)), 7,87 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,56 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,1 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,43 (dt, $^3J(\text{H,H})=7,8$ Hz, $^4J(\text{H,H})=0,9$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,28 (ddd,

$^3J(\text{H,H})=7,7$, $7,2$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,1$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,46 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,97 (s, 6H; $2 \times \text{H}_3\text{-C}(18)$), 2,26 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$, $\text{H}_3\text{-C}(17)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 187,8 (C(7)), 150,8 (C(13)), 146,9 (C(4)), 137,5 (C(11), C(15)), 135,6 (C(9)), 135,3 (C(8)), 135,2 (C(2)), 131,7 (C(5)), 127,1 (C(6)), 125,2 (C(1)), 124,0 (C(3)), 122,8 (C(10)), 111,7 (C(12), C(14)), 40,4 (C(18)), 21,3 (C(16), C(17)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3063w, 2845w, 1674s, 1598s, 1583m, 1558s, 1511s, 1469w, 1447m, 1311m, 1288m, 1265vs, 1211m, 1199m, 1183s, 1154w, 1124w, 1088m, 1069s, 1021s, 1000m, 949w, 864w, 852w, 824vs, 745vs, 732vs, 678w, 662w cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 460 (26.300 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 309 (100) [M], 294 (90) [$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NOS}$], 277 (20), 248 (10), 172 (100); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NOS}$]: 309,1187, gef. 309,1180; EA ber. (%) für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NOS}$: C 73,75, H 6,19, N 4,53, S 10,36, gef. C 73,67, H 6,17, N 4,56, S 10,41.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,74 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,56 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, $7,1$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,47 (dt, $^3J(\text{H,H})=7,8$ Hz, $^4J(\text{H,H})=0,9$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,37 (s, 1H; H-C(9)), 7,29-7,19 (m, 1H; H-C(1)), 6,45 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,97 (s, 6H; $2 \times \text{H}_3\text{-C}(18)$), 2,21 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$, $\text{H}_3\text{-C}(17)$); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 403 (*sh.*) (5.000), 482 (11.400 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

2-((8,10-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydropyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-yl)methylene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (12)



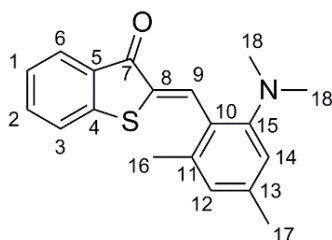
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**38**) (1,01 Äq., 33 mg, 0,22 mmol) wurde in Benzol (2 mL) gelöst. 3,5-Dimethyl-4-formyljulolidin (**50**) (1,00 Äq., 50 mg, 0,22 mmol) und Piperidin (1 Tropfen) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde gesättigte NH_4Cl Lösung (50 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 95:5) aufgereinigt. HTI **12** (44 mg, 0,12 mmol, 55%) wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Z-Isomer: R_f = 0,43 (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 181 °C; $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3) δ = 8,14 (s, 1H; H-C(9)), 7,92 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,52 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, $7,2$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,38 (dt, $^3J(\text{H,H})=8,0$ Hz, $^4J(\text{H,H})=0,8$ Hz, 1H;

H-C(3)), 7,26-7,24 (m, 1H; H-C(1)), 3,15-3,09 (m, 4H; H₂-C(15), H₂-C(16)), 2,66 (t, ³J(H,H)=6,7 Hz, 4H; H₂-C(13), H₂-C(18)), 2,10 (s, 6H; H₃-C(22), H₃-C(23)), 2,07-1,99 ppm (m, 4H; H₂-C(14), H₂-C(17)); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,01 (s, 1H, H-C(9)), 7,79 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,1 Hz, ⁵J(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,47 (ddd, ³J(H,H)=8,4, 7,3 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,34 (d, ³J(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(3)), 7,19 (td, ³J(H,H)=7,4 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 3,07-3,00 (m, 4H; H₂-C(15), H₂-C(16)), 2,56 (t, ³J(H,H)=6,7 Hz, 4H; H₂-C(13), H₂-C(18)), 2,00 (s, 6H; H₃-C(22), H₃-C(23)), 1,95-1,87 ppm (m, 4H; H₂-C(14), H₂-C(17)); ¹³C-NMR (201 MHz, CDCl₃) δ = 187,7 (C(7)), 147,1 (C(4)), 144,5 (C(21)), 137,2 (C(9)), 135,7 (C(8)), 135,1 (C(2)), 132,2 (C(11), C(20)), 131,9 (C(5)), 127,1 (C(6)), 125,1 (C(1)), 124,0 (C(3)), 123,4 (C(10)), 118,6 (C(12), C(19)), 50,2 (C(15), C(16)), 25,4 (C(13), C(18)), 22,4 (C(14), C(17)), 17,3 ppm (C(22), C(23)); IR: $\tilde{\nu}$ =3333w, 3071w, 2985w, 2933m, 2858w, 2820w, 2795w, 2770w, 2687w, 2360w, 2333w, 1737w, 1673vs, 1598s, 1564s, 1489m, 1446s, 1392w, 1376w, 1352w, 1317vs, 1293s, 1283s, 1213m, 1191m, 1159s, 1117w, 1098w, 1068vs, 1047w, 1018w, 1009w, 977w, 948w, 905w, 895w, 874w, 861w, 818w, 788w, 778w, 754m, 743s, 735s, 682m; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 482 (9.500 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 361 (100) [*M*], 346 (100) [C₂₂H₂₀NOS], 316 (10), 224 (80), 181 (10), 173 (20); HR-EI-MS ber. [C₂₃H₂₃NOS]: 361,1500, gef. 361,1497; EA ber. (%) für C₂₃H₂₃NOS: C 76,42, H 6,41, N 3,87, S 8,87, gef. C 76,36, H 6,37, N 3,78, S 8,92.

E-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,64 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,1 Hz, ⁵J(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,47 (ddd, ³J(H,H)=8,4, 7,3 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,39 (d, ³J(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(3)), 7,16 (td, ³J(H,H)=7,4 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 3,07-3,00 (m, 4H; H₂-C(15), H₂-C(16)), 2,56 (t, ³J(H,H)=6,7 Hz, 4H; H₂-C(13), H₂-C(18)), 1,97 (s, 6H; H₃-C(22), H₃-C(23)), 1,95-1,87 ppm (m, 4H; H₂-C(14), H₂-C(17)), H-C(9) nicht sichtbar wegen Überlagerung; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 520 (7.700 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (13)

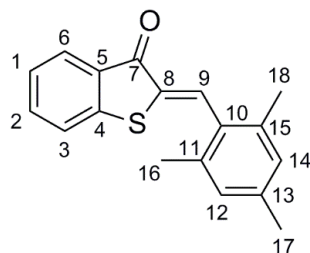


Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **13** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,95 Äq., 600 mg, 3,60 mmol), Thionylchlorid (14,28 Äq., 0,94 mL, 12,89 mmol), AlCl₃ (4,99 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (10 mL), 2-Dimethylamino-4,6-dimethylbenzaldehyd (1,00 Äq., 0,16 g, 0,90 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **13** (83 mg, 0,27 mmol, 30%) wurde als rote Kristalle erhalten.

Z-Isomer: $R_f = 0,27$ (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 134 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8,21$ (s, 1H; H-C(9)), 7,85 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,51 (ddd, ³*J*(H,H)=7,8, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,38 (dt, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,22 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 6,74 (s, 1H; H-C(14)), 6,69 (s, 1H; H-C(12)), 2,71 (s, 6H; 2xH₃-C(18)), 2,38 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,32 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 190,0$ (C(7)), 152,6 (C(15)), 147,0 (C(4)), 140,8 (C(13)), 140,1 (C(11)), 135,3 (C(2)), 132,9 (C(9)), 131,6 (C(5) oder C(8)), 131,5 (C(5) oder C(8)), 126,4 (C(6)), 125,0 (C(1), (C(12))), 123,6 (C(3)), 122,8 (C(10)), 116,5 (C(14)), 43,8 (C(18)), 21,8 (C(17)), 20,7 ppm (C(16)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8,15$ (s, 1H; H-C(9)), 7,80 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,60-7,48 (m, 1H; H-C(2)), 7,47-7,36 (m, 1H; H-C(3)), 7,24 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(1)), 6,77 (s, 1H; H-C(14)), 6,70 (s, 1H; H-C(12)), 2,69 (s, 6H; 2xH₃-C(18)), 2,36 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,32 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); IR: $\tilde{\nu} = 3305w, 3063w, 2980w, 2947w, 2915w, 2846w, 2794w, 1659vs, 1580s, 1564s, 1535vs, 1478s, 1447s, 1421s, 1402m, 1380m, 1351m, 1309m, 1280vs, 1261m, 1218m, 1196s, 1162m, 1145m, 1128m, 1076vs, 1066vs, 1058s, 1035vs, 1016s, 982m, 966m, 913m, 901m, 860m, 828s, 786w, 778w, 749s, 739vs, 719m, 680m$ cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{max} (\epsilon) = 436$ (15.100), 330 (12.200 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 309 (10) [*M*], 294 (10) [C₁₈H₁₆NOS], 276 (20), 265 (50) [C₁₇H₁₃OS], 172 (70); HR-EI-MS ber. [C₁₉H₁₉NOS]: 309,1187, gef. 309,1175; EA ber. (%) für C₁₉H₁₉NOS: C 73,75, H 6,19, N 4,53, S 10,36, gef. C 73,65, H 6,25, N 4,51, S 10,45.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7,80$ -7,73 (m, 1H; H-C(6)), 7,63-7,52 (m, 1H; H-C(2)), 7,48-7,41 (m, 1H; H-C(3)), 7,33 (s, 1H; H-C(9)), 7,31-7,21 (m, 1H; H-C(1)), 6,76 (s, 1H; H-C(14)), 6,70 (s, 1H; H-C(12)), 2,63 (s, 6H; 2xH₃-C(18)), 2,33 (s, 3H; H₃-C(16) oder H₃-C(17)), 2,19 ppm (s, 3H; H₃-C(16) oder H₃-C(17)); UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{max} (\epsilon) = 457$ (5.800), 324 (6.400 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

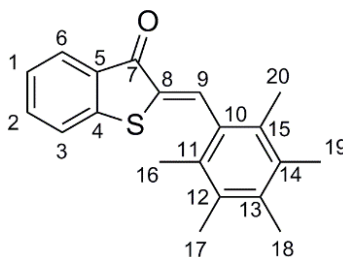
2-(2,4,6-Trimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (14)

Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **14** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,99 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (17,26 Äq., 1,90 mL, 26,05 mmol), AlCl₃ (3,02 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (9 mL), 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (1,00 Äq., 0,22 mL, 1,49 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **14** (113 mg, 0,40 mmol, 27%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,46$ (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 100 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,04 (s, 1H; H-C(9)), 7,93 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,55 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,38 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(3)), 7,27 (ddd, ³*J*(H,H)=7,8, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(1)), 6,92 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,31 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,22 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 187,7 (C(7)), 146,7 (C(4)), 138,5 (C(13)), 136,7 (C(8)), 135,9 (C(11), C(15)), 135,6 (C(2)), 134,6 (C(9)), 131,6 (C(10)), 131,5 (C(5)), 128,7 (C(12), C(14)), 127,3 (C(6)), 125,4 (C(1)), 124,2 (C(3)), 21,3 (C(17)), 20,4 ppm (C(16), C(18)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,99 (s, 1H; H-C(9)), 7,93-7,85 (m, 1H; H-C(6)), 7,63-7,52 (m, 1H; H-C(2)), 7,47-7,38 (m, 1H; H-C(3)), 7,35-7,25 (m, 1H; H-C(1)), 6,93 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,31 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,23 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3349w, 3071w, 2952w, 2916w, 2855w, 1921w, 1806w, 1735w, 1680vs, 1637w, 1606s, 1590s, 1572m, 1482w, 1446s, 1451m, 1376w, 1336w, 1310w, 1280s, 1222m, 1211w, 1156w, 1110w, 1084w, 1068s, 1037m, 1032m, 1018m, 977w, 962w, 946w, 907w, 875m, 864m, 800w, 781w, 773w, 733vs, 712m, 678m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 419 (6.400), 405 (*sh.*) (5.700), 321 (6.400 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 280 (20) [*M*], 265 (100) [C₁₇H₁₃OS], 248 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₈H₁₆OS]: 280,0922, gef. 280,0909; EA ber. (%) für C₁₈H₁₆OS: C 77,11, H 5,75, S 11,44, gef. C 76,86, H 5,65, S 11,19.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,76-7,69 (m, 1H; H-C(6)), 7,64-7,54 (m, 1H; H-C(2)), 7,54-7,45 (m, 1H; H-C(3)), 7,32 (s, 1H; H-C(9)), 7,29-7,20 (m, 1H; H-C(1)), 6,91 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,31 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,18 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 424 (4.300), 407 (*sh.*) (3.700), 322 (6.700 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,3,4,5,6-Pentamethylbenzylidene)benzo[b]thiophen-3(2H)-on (15)

Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **15** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,56 Äq., 1,20 g, 6,06 mmol), Thionylchlorid (14,50 Äq., 1,80 mL, 24,7 mmol), AlCl₃ (6,17 Äq., 1,40 g, 10,50 mmol), DCE (15 mL), Benzol (10 mL), Pentamethylbenzaldehyd (1,00 Äq., 0,30 g, 1,70 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

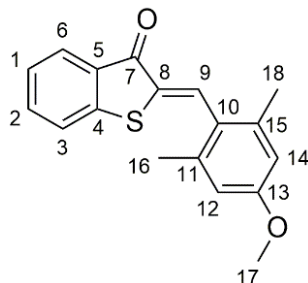
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **15** (123 mg, 0,40 mmol, 23%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,29 (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 190 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,14 (s, 1H, H-C(9)), 7,94 (ddd, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,54 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,37 (dt, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,8 Hz, 1H; H-C(3)), 7,27 (ddd, ³*J*(H,H)=8,0, 7,3 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(1)), 2,28 (s, 3H; H₃-C(18)), 2,24 (s, 6H; H₃-C(17); H₃-C(19)), 2,20 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(20)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,09 (s, 1H; H-C(9)), 7,89 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,57 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,40 (dt, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,29 (ddd, ³*J*(H,H)=8,1, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 2,27 (s, 3H; H₃-C(18)), 2,23 (s, 6H; H₃-C(17), H₃-C(19)), 2,18 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(20)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 187,7 (C(9)), 146,9 (C(4)), 136,8 (C(9)), 135,8 (C(13)), 135,5 (C(2)), 133,0 (C(12), C(14)), 132,2 (C(10)), 131,6 (C(5)), 130,9 (C(11), C(15)), 127,2 (C(6)), 125,3 (C(1)), 124,1 (C(3)), 18,0 (C(16), C(20)), 17,0 (C(18)), 16,5 ppm (C(17), C(19)); C(8) nicht sichtbar wegen Überlagerung der Signale; IR: $\tilde{\nu}$ = 3345w, 3067w, 2992w, 2916w, 1678s, 1600s, 1592s, 1568m, 1446s, 1379w, 1307w, 1276s, 1212m, 1156w, 1083w, 1064s, 1017m, 983w, 953w, 893w, 864w, 818w, 802w, 778w, 741vs, 722m, 680m, 667w cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) = 420 (6.600), 405 (*sh.*) (5.900), 325 (4.600 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 308 (10) [*M*], 293 (100) [C₁₉H₁₇OS]; HR-EI-MS ber. [C₂₀H₂₀OS]: 308,1235, gef. 308,1229; EA ber. (%) für C₂₀H₂₀OS: C 77,88, H 6,54, S 10,40, gef. C 78,01, H 6,58, S 10,49.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,69 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,57 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,47 (dt, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,40 (s, 1H; H-C(9)), 7,24 (ddd, ³*J*(H,H)=8,1, 7,1 Hz,

$^4J(\text{H,H})=1,0$ Hz, 1H; H-C(1)), 2,28 (s, 3H; H₃-C(18)), 2,23 (s, 6H; H₃-C(17); H₃-C(19)), 2,14 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(20)); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 425 (4.700), 330 (5.400 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(4-Methoxy-2,6-dimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (16)



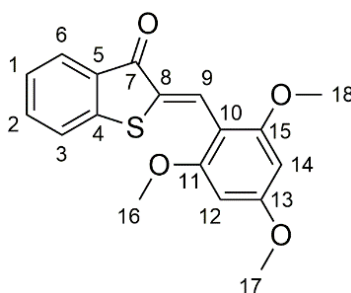
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**38**) (1,00 Äq., 150 mg, 1,00 mmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst. 4-Methoxy-2,6-dimethylbenzaldehyd (**50**) (1,00 Äq., 164 mg, 1,00 mmol) und Piperidin (1 Tropfen) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (50 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 150 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **16** (125 mg, 0,42 mmol, 42%) wurde als gelbe Kristalle erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,55$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 136 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,02 (s, 1H; H-C(9)), 7,93 (ddd, ³ $J(\text{H,H})=7,3$ Hz, ⁴ $J(\text{H,H})=1,4$ Hz, ⁵ $J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,54 (ddd, ³ $J(\text{H,H})=7,8$, 7,2 Hz, ⁴ $J(\text{H,H})=1,0$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,38 (ddd, ³ $J(\text{H,H})=7,9$ Hz, ⁴ $J(\text{H,H})=1,0$ Hz, ⁵ $J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,28 (ddd, ³ $J(\text{H,H})=7,8$, 7,3 Hz, ⁴ $J(\text{H,H})=0,8$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,65 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,81 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,27 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 187,7 (C(7)), 159,8 (C(13)), 146,7 (C(4)), 137,8 (C(11), C(15)), 136,7 (C(8)), 135,5 (C(2)), 134,4 (C(9)), 131,5 (C(5)), 127,2 (C(6)), 127,0 (C(10)), 125,4 (C(1)), 124,1 (C(3)), 113,3 (C(12), C(14)), 55,3 (C(17)), 20,9 ppm (C(16), C(18)); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,97 (s, 1H; H-C(9)), 7,88 (d, ³ $J(\text{H,H})=7,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,57 (t, ³ $J(\text{H,H})=7,5$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,43 (d, ³ $J(\text{H,H})=7,9$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,29 (t, ³ $J(\text{H,H})=7,5$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,66 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,80 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,26 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3346w, 3056w, 3032w, 2961w, 2935w, 2914w, 2839w, 1932w, 1772w, 1677vs, 1597vs, 1589vs, 1568vs, 1476m, 1455s, 1447s, 1377w, 1325s, 1310s, 1279vs, 1220m, 1204m, 1189s, 1150vs, 1116w, 1070vs, 1058vs, 1029m, 1015m, 993m, 962m, 954m, 937m, 906m, 889m, 877m, 869m, 844s, 784w, 773w, 741vs, 714m, 679m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 423 (7.100), 407 (*sh.*) (6.200), 339.5 (5.100 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): m/z (%): 296 (40) [*M*], 281 (100) [C₁₇H₁₃O₂S], 279 (50) 264 (20), 237 (10), 160 (10), 137 (30), 115 (30); HR-EI-MS ber.

[C₁₈H₁₆O₂S]: 296,0871, gef. 296,0868; EA ber. (%) für C₁₈H₁₆O₂S: C 72,95, H 5,44, S 10,82, gef. C 72,69, H 5,42, S 10,81.

E-Isomer: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,73 (d, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,57 (t, ³*J*(H,H)=7,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,48 (d, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,30 (s, 1H; H-C(9)), 7,25 (t, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, 1H; H-C(1)), 6,64 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,80 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,20 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 452,5 (*sh.*) (3.800), 434,5 (4.100), 341 (5.100 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,4,6-Trimethoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (17)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **17** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (4,76 Äq., 3,20 g, 19,02 mmol), Thionylchlorid (42,16 Äq., 12,30 mL, 168,62 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,81 Äq., 3,10 g, 23,25 mmol), DCE (38 mL), Benzol (9 mL), 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd (1,00 Äq., 788 mg, 4,00 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

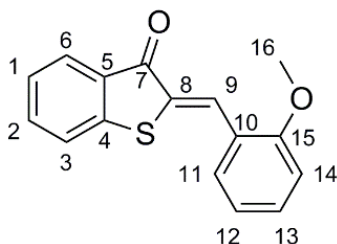
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 75:25) aufgereinigt und aus Heptan umkristallisiert. HTI **17** (566 mg, 1,72 mmol, 43%) wurde als rote Kristalle erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,22 (*i*Hex/EtOAc 8:2); Smp. 137 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,29 (s, 1H; H-C(9)), 7,86 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,49 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,40 (ddd, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,7 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(3)), 7,21 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,1 Hz, 1H; H-C(1)), 6,12 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,89 (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)), 3,85 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 189,0 (C(7)), 164,0 (C(13)), 160,2 (C(11), C(15)), 146,8 (C(4)), 134,5 (C(2)), 131,4 (C(5)), 130,6 (C(8)), 127,9 (C(9)), 126,4 (C(6)), 124,5 (C(1)), 123,2 (C(3)), 105,8 (C(10)), 90,4 (C(12), C(14)), 55,5 (C(17)), 55,4 ppm (C(16), C(18)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,21 (s, 1H; H-C(10)), 7,83 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,60-7,51 (m, 1H; H-C(2)), 7,51-7,42 (m, 1H; H-C(3)), 7,25 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 6,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(1)), 6,19 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,93 (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(18)), 3,88 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3293w, 3056w, 3017w, 2960w, 2936w, 2888w, 2836w, 1655s, 1602m, 1587m, 1574s, 1546s,

1488w, 1459s, 1447s, 1414s, 1354m, 1323m, 1316m, 1287m, 1237m, 1221m, 1202vs, 1168m, 1154m, 1129vs, 1072m, 1060m, 1047s, 1030m, 1015m, 965m, 955m, 928m, 906m, 875w, 824s, 790m, 780m, 747vs, 723m, 708w, 681m, 666w cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 453 (16.800), 355 (15.200 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%) 328 (30) [M], 297 (100) [$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}$], 282 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$]: 328,0769, gef. 328,0759; EA ber. (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$: C 65,84, H 4,91, S 9,76, gef. C 65,54, H 4,90, S 9,77.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,76 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,60-7,51 (m, 1H; H-C(2)), 7,50-7,43 (m, 1H; H-C(3)), 7,27 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$, 6,9 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,16 (s, 1H; H-C(9)), 6,18 (s, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,87 (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(17)$), 3,80 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$, $\text{H}_3\text{-C}(18)$); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 460 (9.900), 354 (10.800 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

2-(2-Methoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**18**)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **18** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,50 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (13,80 Äq., 1,90 mL, 26,05 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl_3 (2,27 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (6 mL), Benzol (10 mL), *o*-Anisaldehyd (1,00 Äq., 0,24 mL, 1,99 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

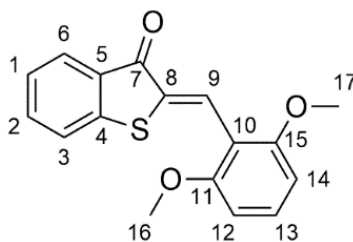
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **18** (113 mg, 0,40 mmol, 21%) wurde als braune Kristalle erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,20$ (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 147 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 8,43 (s, 1H; H-C(9)), 7,95 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,6$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,77 (dd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,6$ Hz, 1H; H-C(11)), 7,57 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,51-7,48 (m, 1H; H-C(3)), 7,40 (ddd, $^3J(\text{H,H})=8,4$, 7,4 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,6$ Hz, 1H; H-C(13)), 7,29 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,0$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,09-7,06 (m, 1H; H-C(12)), 6,95 (dd, $^3J(\text{H,H})=8,3$ Hz, $^4J(\text{H,H})=0,8$ Hz, 1H; H-C(14)), 2,17 ppm (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ = 188,6 (C(9)), 159,2 (C(15)), 146,2 (C(4)), 135,0 (C(2)), 131,8 (C(13)), 130,8 (C(5)), 130,2 (C(8)), 129,9 (C(11)), 128,6 (C(9)), 127,0 (C(6)), 125,4 (C(1)), 123,8 (C(3)), 123,6 (C(10)), 120,7 (C(12)), 111,0 (C(14)), 55,6 ppm (C(16)); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,34 (s, 1H; H-C(10)), 7,90

(ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,77 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^3J(\text{H,H})=1,2$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,5$ Hz, 1H; H-C(12)), 7,66-7,56 (m, 1H; H-C(3)), 7,53 (dd, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,5$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,48-7,37 (m, 1H; H-C(14)), 7,37-7,26 (m, 1H; H-C(1)), 7,14-7,04 (m, 1H; H-C(13)), 6,99 (d, $^3J(\text{H,H})=8,2$ Hz, 1H; H-C(15)), 3,93 ppm (s, 3H; H₃-C(18)); IR: $\tilde{\nu}=3327\text{w}$, 3060w , 3039w , 3025w , 2978w , 2947w , 2840w , 1680s , 1599m , 1588s , 1561s , 1508w , 1483s , 1464s , 1448s , 1429m , 1383w , 1327m , 1312w , 1302w , 1282s , 1252s , 1220m , 1199m , 1176m , 1164m , 1119s , 1067m , 1058m , 1048s , 1018s , 969w , 955w , 948w , 916w , 906w , 871w , 832w , 821w , 784w , 768w , 743s , 732s , 686w , 676m , 660w cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 443 (20.900), 422 (*sh.*) (16.000), 349 (12.200 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): m/z (%): 268 (20) [*M*], 237 (100) [C₁₅H₉OS]; HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₂O₂S]: 268,0558, gef. 268,0553.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,30-8,23 (m, 1H; H-C(12)), 7,83-7,77 (m, 1H; H-C(6)), 7,60 (m, 1H; H-C(3)), 7,41 (m, 1H; H-C(2)), 7,31 (m, 1H; H-C(14)), 7,25 (m, 1H; H-C(1)), 6,98 (m, 2H; H-C(13), H-C(15)), 3,88 ppm (s, 3H; H₃-C(18)); H-C(1) durch Überlagerung nicht sichtbar; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 469 (5.900), 433 (*sh.*) (1.700), 357 (4.800 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,6-Dimethoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (19)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **19** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (4,76 Äq., 3,20 g, 19,02 mmol), Thionylchlorid (42,16 Äq., 12,3 mL, 168,62 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,81 Äq., 3,10 g, 23,25 mmol), DCE (38 mL), Benzol (9 mL), 2,6-Dimethoxybenzaldehyd (1,00 Äq., 665 mg, 4,00 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

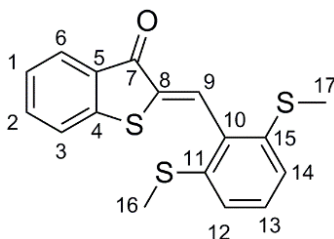
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 94:6) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **19** (514 mg, 1,72 mmol, 43%) wurde als gelbe Kristalle erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,37$ (*i*Hex/EtOAc 8:2); Smp. 137 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,27 (s, 1H; H-C(9)), 7,88 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,51 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,41 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,0$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,41 (t, $^3J(\text{H,H})=8,4$ Hz, 1H; H-C(13)), 7,22 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,0$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,59 (d, $^3J(\text{H,H})=8,4$ Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,91 ppm (s, 6H; H₃-

C(16), H₃-C(17)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 189,1 (C(7)), 159,0 (C(11), C(15)), 147,0 (C(4)), 135,0 (C(2)), 133,4 (C(8)), 132,2 (C(13)), 131,3 (C(5)), 127,7 (C(9)), 126,8 (C(6)), 124,9 (C(1)), 123,4 (C(3)), 112,4 (C(10)), 103,7 (C(12), C(14)), 55,7 ppm (C(16), C(17)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,17 (s, 1H; H-C(9)), 7,83 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,60-7,50 (m, 1H; H-C(2)), 7,49-7,41 (m, 1H; H-C(3)), 7,38 (t, ³J(H,H)=8,5 Hz, 1H; H-C(13)), 7,30-7,20 (m, 1H; H-C(1)), 6,62 (d, ³J(H,H)=8,4 Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,92 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(17)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3323w, 2962w, 2931w, 2900w, 2832w, 1918w, 1804w, 1668vs, 1592vs, 1562vs, 1469s, 1448vs, 1429s, 1353w, 1321w, 1310m, 1284s, 1276s, 1254vs, 1220m, 1200s, 1170w, 1158w, 1144w, 1112vs, 1092m, 1068s, 1055vs, 1028s, 1018s, 962m, 947m, 923w, 902m, 869w, 860w, 843w, 809w, 785m, 773s, 742vs, 728vs, 703m, 680m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) = 442 (12.300), 338 (15.300 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 298 (20) [*M*], 267 (100) [C₁₆H₁₁O₂S], 252 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₇H₁₄O₃S]: 298,0664, gef. 298,0663; EA ber. (%) für C₁₇H₁₄O₃S: C 68,44, H 4,73, S 10,75, gef. C 68,38, H 4,80, S 10,80.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,74 (ddd, ³J(H,H)=7,6 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, ⁵J(H,H)=0,8 Hz, 1H; H-C(6)), 7,60-7,50 (m, 1H, H-C(2)), 7,49-7,43 (m, 1H, H-C(3)), 7,32 (t, ³J(H,H)=8,6 Hz, 1H, H-C(13)), 7,28-7,16 (m, 1H, H-C(1)), 7,16 (s, 1H, H-C(9)), 6,63 (d, ³J(H,H)=8,4 Hz, 2H, H-C(12), H-C(14)), 3,79 ppm (s, 6H, H₃-C(16), H₃-C(17)); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) = 436 (6.200), 330 (11.100 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,6-Bis(methylthio)benzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (20)



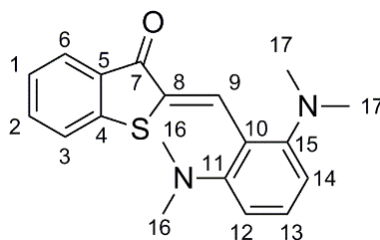
Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **20** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,60 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (14,04 Äq., 1,9 mL, 26,05 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (2,42 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (9 mL), Benzol (9 mL), 2,6-Bis(methylsulfanyl)benzaldehyd (**53**) (1,00 Äq., 368 mg, 1,86 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **20** (136 mg, 0,41 mmol, 22%) wurde als brauner Kristalle erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,25$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 133 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 7,91-7,88 (m, 1H; H-C(6)), 7,90 (s, 1H; H-C(9)), 7,51 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,3 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,36-7,33 (m, 1H; H-C(3)), 7,33-7,30 (m, 1H; H-C(13)), 7,26-7,22 (m, 1H; H-C(1)), 7,06 (d, $^3J(\text{H,H})=8,0$ Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,43 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$, $\text{H}_3\text{-C}(17)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ = 187,1 (C(7)), 146,4 (C(5)), 138,9 (C(10)), 138,5 (C(11), C(16)), 135,5 (C(2)), 131,6 (C(8)), 131,0 (C(4)), 130,1 (C(13)), 129,3 (C(9)), 127,2 (C(6)), 125,3 (C(1)), 124,0 (C(3)), 121,9 (C(12), C(14)), 16,1 (C(16), C(17)) ppm; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,91-7,84 (m, 1H; H-C(6)), 7,82 (s, 1H; H-C(9)), 7,62-7,52 (m, 1H; H-C(2)), 7,44-7,35 (m, 1H; H-C(3), H-C(1)), 7,34-7,23 (m, 1H; H-C(13)), 7,10 (d, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,45 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$, $\text{H}_3\text{-C}(17)$); IR: $\tilde{\nu}$ = 3341w, 3056w, 2981w, 2918w, 2853w, 1926w, 1824w, 1732w, 1678vs, 1591s, 1568s, 1550s, 1450m, 1423vs, 1310w, 1281s, 1220m, 1204w, 1188m, 1163w, 1118w, 1106w, 1092w, 1064m, 1052vs, 1020m, 966m, 954m, 912w, 894w, 871m, 807w, 790w, 772m, 764s, 742vs, 721m, 712m, 678m cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 426 (4.900), 358 (2.800 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 330 (<1) [*M*], 283 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{OS}_2$], 268 (20) [$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{OS}_2$]; HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}_3$]: 330,0207, gef. 330,0202; EA ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}_3$: C 61,78, H 4,27, S 29,11, gef. C 61,68, H 4,40, S 28,96.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,74-7,68 (m, 1H; H-C(6)), 7,64-7,52 (m, 1H; H-C(2)), 7,51-7,44 (m, 1H; H-C(3)), 7,38-7,32 (m, 1H; H-C(1)), 7,32-7,29 (m, 1H; H-C(13)), 7,28 (s, 1H; H-C(9)), 7,10 (d, $^3J(\text{H,H})=7,8$ Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,41 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$, $\text{H}_3\text{-C}(17)$); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 428 (3.500), 352 (2.400 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

2-(2,6-Bis(dimethylamino)benzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (21)

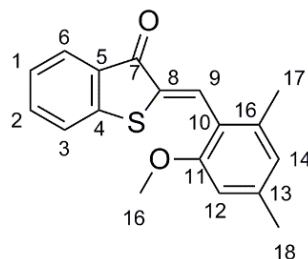


Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **21** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,74 Äq., 500 mg, 2,97 mmol), Thionylchlorid (17,23 Äq., 1,00 mL, 13,71 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl_3 (5,65 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (6 mL), Benzol (6 mL), 2,6-Bis(dimethylamino)benzaldehyd (**55**) (1,00 Äq., 153 mg, 0,80 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1. HTI **21** (55 mg, 0,17 mmol, 21%) wurde als rote Feststoff erhalten.

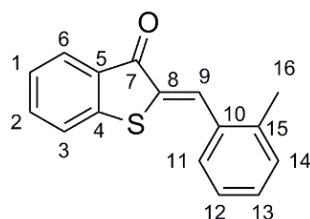
Z-Isomer: $R_f = 0,33$ (95:5 *i*Hex/EtOAc); Smp. 87 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,43$ (s, 1H; H-C(9)), 7,87 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,52 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,40 (dt, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, $^4J(\text{H,H})=0,9$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,29 (t, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, 1H; H-C(13)), 7,22 (ddd, $^3J(\text{H,H})=8,1$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,0$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,80 (d, $^3J(\text{H,H})=8,1$ Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,72 (s, 12H; $2\times\text{H}_3\text{-C}(16)$, $2\times\text{H}_3\text{-C}(17)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 190,4$ (C(7)), 155,1 (C(11)), C(15)), 147,2 (C(4)), 135,1 (C(2)), 132,6 (C(9)), 131,5 (C(5)), 131,0 (C(13)), 130,9 (C(8)), 126,2 (C(6)), 124,8 (C(1)), 123,5 (C(3)), 120,4 (C(10)), 112,7 (C(12), C(14)), 44,5 (C(16), C(17)); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,33$ (s, 1H; H-C(9)), 7,80 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,6$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,54 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,8$, 7,0 Hz, $^3J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,43 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,8$ Hz, $^4J(\text{H,H})=0,8$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,4$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,30 (t, $^3J(\text{H,H})=8,1$ Hz, 1H; H-C(13)), 7,26 (ddd, $^3J(\text{H,H})=8,2$, 7,6 Hz, $^4J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,82 (d, $^3J(\text{H,H})=8,1$ Hz, 2H; $2\times\text{H-C}(12)$, H-C(14)), 2,70 (s, 12H; $2\times\text{H}_3\text{-C}(16)$, $2\times\text{H}_3\text{-C}(17)$); IR: $\tilde{\nu} = 3063\text{w}$, 2923m, 2853m, 2829m, 2784m, 1735w, 1708w, 1669s, 1579vs, 1557vs, 1478s, 1448vs, 1425s, 1407m, 1379m, 1359m, 1341m, 1304m, 1281vs, 1263m, 1240m, 1218m, 1190m, 1178m, 1166m, 1140m, 1117m, 1085m, 1061vs, 1007vs, 955m, 941m, 919w, 869w, 825w, 799m, 740vs, 680m cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2) $Z \lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 447$ (11.900), 368 (*sh.*) (4.300 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 324 (70) [*M*], 309 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OS}$], 280 (40) [$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NOS}$], 175 (50), 160 (80); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$]: 324,1296, gef. 324,1291.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,74$ (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,6$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,52-7,49 (m, 2H; H-C(2), H-C(3)), 7,35 (s, 1H; H-C(9)), 7,32-7,19 (m, 2H; H-C(3), H-C(13)), 7,26 (ddd, $^3J(\text{H,H})=8,2$, 7,6 Hz, $^4J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(1)), 6,79 (d, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,61 (s, 12H; $2\times\text{H}_3\text{-C}(16)$, $2\times\text{H}_3\text{-C}(17)$); UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 445$ (5.500), 363 (3.900 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

2-(2-Methoxy-4,6-dimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (22)

Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**38**) (1,00 Äq., 150 mg, 1,00 mmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst. 2-Methoxy-4,6-dimethylbenzaldehyd (**22**) (1,00 Äq., 164 mg, 1,00 mmol) und Piperidin (1 Tropfen) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (50 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 150 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **22** (212 mg, 0,72 mmol, 72%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f = 0,46$ (9:1 *i*Hex/EtOAc); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,03 (s, 1H; H-C(9)), 7,87 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,50 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,38 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,6 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,8 Hz, 1H; H-C(3)), 7,22 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(1)), 6,68 (s, 1H; H-C(14)), 6,60 (s, 1H; H-C(12)), 3,86 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,34 (s, 3H; H₃-C(18)), 2,32 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 188,7 (C(9)), 157,2 (C(11)), 147,0 (C(4)), 141,4 (C(13)), 139,5 (C(16)), 135,3 (C(2)), 134,5 (C(8)), 131,3 (C(5)), 130,8 (C(11)), 127,0 (C(6)), 125,1 (C(1)), 124,0 (C(14)), 123,7 (C(3)), 120,1 (C(10)), 109,5 (C(12)), 55,3 (C(16)), 22,0 (C(18)), 20,6 ppm (C(17)); MS (70 eV): *m/z* (%): 296 (20) [*M*], 281 (20), 265 (100); HR-EI-MS ber. [C₁₈H₁₆O₂S]: 296,0871, gef. 296,0867.

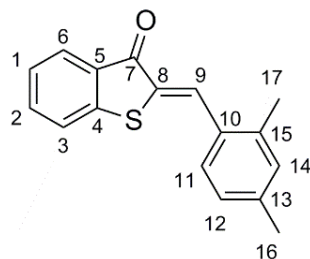
2-(2,4,5-Trimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (23)

Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **23** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,97 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (21,34 Äq., 1,40 mL, 19,19 mmol), AlCl₃ (5,00 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (10 mL), Benzol (10 mL), 2-Methylbenzaldehyd (1,00 Äq., 104 µL, 0,90 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **23** (137 mg, 0,54 mmol, 60%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,32 (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 121 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,21 (s, 1H; H-C(9)), 7,96 (ddd, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,76 (m, 1H; H-C(11)), 7,58 (ddd, ³*J*(H,H)=8,0, 7,3 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,49 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(3)), 7,30 (m, 4H; H-C(1), H-C(12), H-C(13), H-C(14)), 2,51 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 188,6 (C(9)), 146,7 (C(4)), 139,8 (C(15)), 135,4 (C(2)), 133,5 (C(8)), 131,7 (C(10)), 131,4 (C(9)), 131,1 (C(14)), 130,9 (C(5)), 130,2 (C(13)), 128,9 (C(11)), 127,3 (C(6)), 126,5 (C(12)), 125,7 (C(1)), 124,1 (C(3)), 20,3 ppm (C(16)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3333w, 3059w, 3023w, 2952w, 2916w, 1675m, 2606w, 1583m, 1563m, 1480w, 1448m, 1376m, 1338w, 1314w, 1280m, 1233w, 1214m, 1189w, 1165w, 1114w, 1073w, 1066w, 1058w, 1046m, 1033m, 1014m, 981w, 948w, 912w, 894w, 870w, 828w, 820w, 784w, 765w, 733s, 703m, 684w, 673m, 655w cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) = 436 (14.000), 321 (18.700), 278 (*sh.*) (14.900), 255 (19.800 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 252 (80) [*M*], 251 (40) [C₁₅H₉OS], 237 (100), 235 (90), 234 (20), 221 (10), 115 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₂OS]: 252,0609, gef. 252,0602.

E-Isomer: UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) = 462 (5.400), 255 (31.300 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,4-Dimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (24)

Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **24** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (2,96 Äq., 1,00 g, 5,94 mmol), Thionylchlorid (13,25 mmol, 1,94 mL, 26,60 mmol), AlCl₃ (4,48 Äq., 1,20 g, 9,00 mmol), DCE (12 mL), Benzol (10 mL), 2,4-Dimethylbenzaldehyd (1,00 Äq., 0,28 mL, 2,00 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

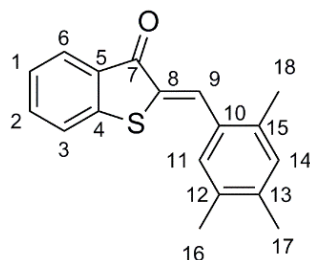
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **24** (158 mg, 0,59 mmol, 30%) wurde als gelbe Kristalle erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,24 (*i*Hex/EtOAc 98:2); Smp. 101 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,20 (s, 1H; H-C(9)), 7,95 (ddd, ³*J*(H,H)= 7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,67 (d, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, 1H; H-C(11)), 7,57 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,49 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,8 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,3 Hz, 1H; H-C(3)), 7,29 (ddd, ³*J*(H,H)=8,0, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,1 Hz, 1H; H-C(1)), 7,14 (d, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, 1H; H-C(12)), 7,10 (s, 1H; H-C(14)), 2,48 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,37 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 188,6 (C(7)), 146,6 (C(4)), 140,8 (C(13)), 139,9 (C(15)), 135,2 (C(2)), 132,1 (C(14)), 131,5 (C(9)), 131,0 (C(5)), 130,6 (C(8) oder C(10)), 130,6 (C(8) oder C(10)), 129,0 (C(11)), 127,3 (C(12)), 127,2 (C(6)), 125,6 (C(1)), 124,0 (C(3)), 21,6 (C(16)), 20,2 (C(17)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,16 (s, 1H; H-C(9)), 7,91 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)= 0,4 Hz, 1H; H-C(6)), 7,68 (d, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, 1H; H-C(11)), 7,65-7,56 (m, 1H; H-C(2)), 7,56-7,49 (m, 1H; H-C(3)), 7,32 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 6,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,5 Hz, 1H; H-C(1)), 7,16 (d, 1H; H-C(12)), 7,13 (s, 1H; H-C(14)), 2,48 (s, 3H; H₃-C(17)), 2,37 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3333w, 3075w, 3016w, 2964w, 2952w, 2921w, 2853w, 1867w, 1833w, 1693w, 1670vs, 1590s, 1583s, 1570s, 1558s, 1494m, 1449s, 1406w, 1373m, 1338w, 1316w, 1287vs, 1246m, 1222m, 1211m, 1163m, 1121w, 1069s, 1052vs, 1031s, 1018s, 991m, 959m, 933w, 910m, 892m, 875m, 802m, 783s, 748s, 740vs, 722m, 690w, 677m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 440 (13.700), 420 (*sh.*) (10.800), 340 (*sh.*) (14.100), 330 (14.900 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 266 (40) [*M*], 251 (100) [C₁₆H₁₁OS], 234 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₇H₁₄OS]: 266,0765, gef. 266,0768; EA ber. (%) für C₁₇H₁₄OS: C 76,66, H 5,30, S 12,04, gef. C 76,66, H 5,46, S 12,11.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,78 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)= 0,4 Hz, 1H; H-C(6)), 7,76 (d, 1H; H-C(11)), 7,57 (ddd, ³*J*(H,H)=8,0, 7,1Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,45 (ddd, ³*J*(H,H)=8,0, 7,1Hz, ⁴*J*(H,H)=1,1 Hz, ⁵*J*(H,H)= 0,7 Hz, 1H; H-C(3)), 7,41 (s, 1H;

H-C(9)), 7,27 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$, $6,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,5$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,07 (s, 1H; H-C(14)), 7,04 (d, 1H; H-C(12)), 2,35 (s, 3H; H₃-C(17) oder H₃-C(16)), 2,32 ppm (s, 3H; H₃-C(17) oder H₃-C(16)); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 467 (6.000), 331 (10.700), 320 *sh.* (10.500 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,4,5-Trimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (25)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **25** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (4,00 Äq., 600 mg, 3.57 mmol), Thionylchlorid (15,39 Äq., 1.0 mL, 13.71 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,89 Äq., 700 mg, 5.25 mmol), DCE (7 mL), Benzol (10 mL), 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd (1,00 Äq., 132 mg, 0.89 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

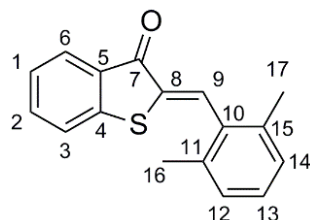
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **25** (195 mg, 0,70 mmol, 78%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,32$ (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 154 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,19 (s, 1H; H-C(9)), 7,95 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,59-7,54 (m, 2H; H-C(2), H-C(11)), 7,50 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,9$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,0$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,3$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,29 (ddd, $^3J(\text{H,H})=8,0$, $7,1$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,1$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,05 (s, 1H; H-C(14)), 2,45 (s, 3H; H₃-C(18)), 2,32 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,28 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 188,7 (C(7)), 146,7 (C(4)), 139,6 (C(13)), 137,5 (C(15)), 135,1 (C(2)), 134,7 (C(12)), 132,6 (C(14)), 131,7 (C(9)), 131,1 (C(5)), 130,8 (C(10)), 130,3 (C(8)), 130,1 (C(11)), 127,2 (C(6)), 125,5 (C(1)), 124,0 (C(3)), 19,9 (C(17)), 19,6 (C(16)) oder (C(18)), 19,6 ppm (C(16)) oder (C(18)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,15 (s, 1H; H-C(9)), 7,91 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,3$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,67-7,51 (m, 3H; H-C(2), H-C(3), H-C(11)), 7,38-7,26 (m, 1H; H-C(1)), 7,07 (s, 1H; H-C(14)), 2,45 (s, 3H; H₃-C(18)), 2,33 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,29 ppm (s, 3H; H₃-C(17)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3329w, 3055w, 3010w, 2940w, 2914w, 2857w, 2718w, 2614w, 2097w, 1962w, 1929w, 1896w, 1848w, 1814w, 1784w, 1732w, 1701w, 1670s, 1596m, 1580s, 1557s, 1494s, 1462m, 1442s, 1395m, 1371m, 1330m, 1310m, 1281m, 1264s, 1214m, 1200m, 1157m, 1083m, 1067m, 1047s, 1032s, 1014s, 1001m, 949m, 910m, 892m, 865m, 817w, 782w, 737vs, 698w, 674m cm⁻¹; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 335 (17.200), 423 (*sh.*) (15.300), 441 (19.300 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm; MS (70 eV): m/z (%): 280 (30) [*M*], 265 (100) [C₁₇H₁₃OS], 248 (20);

HR-EI-MS ber. [C₁₈H₁₆OS]: 280,0922, gef. 280,0919; EA ber. (%) für C₁₈H₁₆OS: C 77,11, H 5,75, S 11,44, gef. C 77,14, H 5,79, S 11,54.

E-Isomer: ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,77 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,3 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,67 (s, 1H; H-C(9)), 7,58-7,51 (m, 1H; H-C(2)), 7,45 (ddd, ³J(H,H)=7,9 Hz, ⁴J(H,H)=1,1 Hz, ⁵J(H,H)=0,4 Hz, 1H; H-C(3)), 7,39 (s, 1H; H-C(11)), 7,26 (ddd, ³J(H,H)=7,5, 7,1 Hz, ⁴J(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(1)), 7,03 (s, 1H; H-C(14)), 2,45 (s, 3H; H₃-C(18)), 2,28 (s, 3H; H₃-C(16) oder H₃-C(17)), 2,29 ppm (s, 3H; H₃-C(16) oder H₃-C(17)); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) = 329 (11.400), 458 (6.600 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(2,6-Dimethylbenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (26)



Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **26** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,99 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (15,33 Äq., 1,00 mL, 13,71 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,87 Äq., 700 mg, 5,25 mmol), DCE (7 mL), Benzol (10 mL), 2,6-Dimethylbenzaldehyd (1,00 Äq., 120 mg, 0,89 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

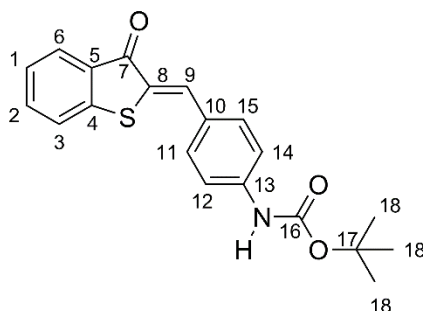
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **26** (183 mg, 0,69 mmol, 77%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,46 (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 106 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,05 (s, 1H; H-C(9)), 7,94 (ddd, ³J(H,H)=7,8 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,55 (ddd, ³J(H,H)=7,9, 7,2 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,38 (ddd, ³J(H,H)=7,9 Hz, ⁴J(H,H)=0,9 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(3)), 7,28 (ddd, ³J(H,H)=7,7, 7,3 Hz, ⁴J(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(1)), 7,19 (t, ³J(H,H)=7,5 Hz, 1H; H-C(13)), 7,09 (d, ³J(H,H)=7,4 Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 2,28 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(17)); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ = 187,6 (C(7)), 146,7 (C(4)), 136,9 (C(8)), 135,9 (C(11), C(15)), 135,6 (C(2)), 134,5 (C(10)), 134,3 (C(9)), 131,4 (C(5)), 128,6 (C(13)), 127,8 (C(12), C(14)), 127,3 (C(6)), 125,6 (C(1)), 124,2 (C(3)), 20,5 ppm (C(16), C(17)); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,01 (s, 1H; H-C(9)), 7,89 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,58 (ddd, ³J(H,H)=7,8, 7,2 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,42 (ddd, ³J(H,H)=8,0 Hz, ⁴J(H,H)=1,2 Hz, ⁵J(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(3)), 7,30 (ddd, ³J(H,H)=7,9, 7,3 Hz, ⁴J(H,H)=1,1 Hz, 1H; H-C(1)), 7,11 (d, ³J(H,H)=7,5 Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 7,13 (t, ³J(H,H)=8,9 Hz, 1H; H-C(13)), 2,27 ppm (s, 6H; H₃-C(16), H₃-C(17)); IR: ν̃= 3355w, 3050w, 2952w, 2920w, 2852w, 1936w, 1928w, 1865w,

1790w, 1682vs, 1634w, 1606s, 1586s, 1570m, 1448s, 1383w, 1328w, 1309w, 1283s, 1219m, 1167w, 1160w, 1118w, 1090w, 1066s, 1031m, 1018m, 970w, 951w, 937w, 923w, 907w, 895w, 871w, 858w, 829w, 815w, 778m, 769s, 733vs, 688w, 676m, 665w cm^{-1} ; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 418 (5.600), 408 (*sh.*) (5.300), 314 (5.300 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm; MS (70 eV): m/z (%): 266 (20) [M], 251 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OS}$], 234 (20); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}$]: 266,0765, gef. 266,0754; EA ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}$: C 76,66, H 5,30, S 12,04, gef. C 76,47, H 5,30, S 11,82.

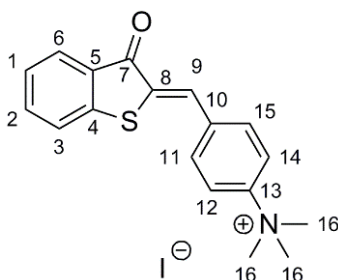
E-Isomer: ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,73 (ddd, $^3J(\text{H,H})=7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(6)), 7,65-7,55 (m, 1H; H-C(2)), 7,49 (ddd, $^3J(\text{H,H})=8,0$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,2$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,7$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,34 (s, 1H; H-C(9)), 7,31-7,22 (m, 1H; H-C(1)), 7,16 ($^3J(\text{H,H})=7,5$ Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 7,10 (t, $^3J(\text{H,H})=8,9$ Hz, 1H; H-C(13)), 2,22 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(16)$, $\text{H}_3\text{-C}(17)$); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 420 (3.800), 309 (6.300 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) nm.

Tert-butyl (4-((3-oxobenzo[b]thiophen-2(3*H*)-ylidene)methyl)phenyl)carbamate (**27**)



Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**38**) (1,01 Äq., 200 mg, 1,33 mmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst. 4-(Boc-amino)benzaldehyd (1,00 Äq., 221 mg, 1,00 mmol) und Piperidin (1 Tropfen) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde gesättigte NH_4Cl Lösung (50 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet. HTI **27** (335 mg, 0,95 mmol, 95%) wurde als roter Feststoff erhalten.

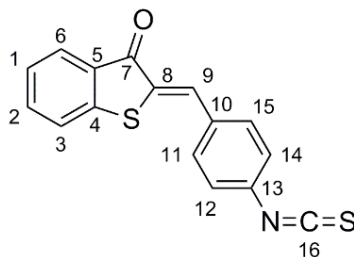
Z-Isomer: $R_f=0,28$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7,94-7,89 (m, 2H; H-C(6), H-C(9)), 7,67-7,61 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,55 (ddd, $^3J(\text{H,H})=8,3$, 7,1 Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,52-7,45 (m, 3H; H-C(3)), 7,30-7,25 (m, 1H; H-C(1)), 1,52 ppm (s, 9H; $\text{H}_3\text{-C}(18)$); ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 188,8 (C(7)), 152,4 (C(16)), 146,2 (C(4)), 140,5 (C(13)), 135,3 (C(2)), 133,6 (C(9)), 132,5 (C(11), C(15)), 130,9 (C(5)), 129,1 (C(8)), 128,8 (C(10)), 127,2 (C(6)), 125,7 (C(1)), 124,1 (C(3)), 118,6 (C(12), C(14)), 81,5 (C(17)), 28,5 ppm (C(18)); MS (70 eV): m/z (%): 353 (20) [M], 297 (100), 278 (30), 252 (50), 237 (30); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$]: 353,1086, gef. 353,1081.

***N,N,N*-trimethyl-4-((3-oxobenzo[*b*]thiophen-2(3*H*)-yliden)methyl)benzenaminium iodid (**28**)**

2-[4-(Dimethylamino)benzyliden]-1-benzothiophen-3(2*H*)-on (**7**) (73 mg, 0,26 mmol) wurde in Acetonitril (2 mL) gelöst und Methyljodid (5,00 Äq., 80 µL, 1,30 mmol) wurde zugetropft. Die Lösung wurde für 6 Tage bei 50 °C gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit CH₂Cl₂ gewaschen. HTI **28** (93 mg, 0,22 mmol, 85%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

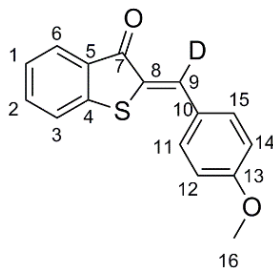
Z-Isomer: Smp. 163°C (Zersetzung); ¹H-NMR (800 MHz, MeOD) δ = 8,10-8,06 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 8,03-8,00 (m, 2H; (H-C(11), H-C(15))), 7,97 (s, 1H; H-C(9)), 7,93 (ddd, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,72 (ddd, ³*J*(H,H)=8,4, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,67 (dt, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,8 Hz, 1H; H-C(3)), 7,42 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(1)), 3,73 ppm (s, 9H; 3xH-C(16)); ¹³C-NMR (201 MHz, MeOD) δ = 189,6 (C(7)), 148,7 (C(13)), 146,9 (C(2)), 138,0 (C(10)), 137,4 (C(4)), 134,6 (C(8)), 133,5 (C(11), C(15)), 131,0 (C(5)), 130,9 (C(9)), 128,0 (C(6)), 127,5 (C(1)), 125,5 (C(3)), 122,1 (C(12), C(14)), 57,7 ppm (C(16)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3060w, 3033w, 3004w, 2229w, 1934w, 1817w, 1695w, 1677vs, 1592m, 1583m, 1569m, 1509m, 1490m, 1466m, 1448s, 1418m, 1346w, 1312w, 1281s, 1233m, 1212m, 1154w, 1122w, 1110w, 1066s, 1053s, 1014m, 975w, 954m, 945m, 931m, 913m, 869w, 849m, 830m, 804w, 783m, 740vs, 727m, 686w, 676m cm⁻¹; HR-ESI-MS ber. [C₁₈H₁₈NOS⁺]: 296.1104, gef. 296.1108; ber. [I⁻]: 126.9050, gef. 126.9049; UV-Vis (MeOH) λ_{max} (ε) = 431 (8.900), 425 (8.800), 304 (20.400), 297 (20.600 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

E-Isomer: UV-Vis (MeOH) λ_{max} (ε) = 452 (4.500), 295 (22.500 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm.

2-(4-Isothiocyanatobenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (29)

HTI **6** (1,00 Äq., 30 mg, 0,12 mmol) wurden in THF (750 µL) gelöst und Triethylamin (2,20 Äq., 36 µL, 0,26 mmol) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und Thiophosgen (1,07 Äq., 10 µL, 0,13 mmol) wurden zugetropft. Die Lösung wurde für weitere 10 min bei 0 °C gerührt, bevor Kieselgur (60 mg) zugegeben wurde. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2). HTI **29** (30 mg, 0,10 mmol, 85%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: *R*_f=0,63 (*i*Hex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,91 (dd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(6)), 7,85 (s, 1H; H-C(9)), 7,67-7,62 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,57 (ddd, ³*J*(H,H)=8,3, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,50-7,46 (m, 1H; H-C(3)), 7,32-7,25 ppm (m, 3H; H-C(1), H-C(12), H-C(14)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 188,5 (C(7)), 145,6 (C(4)), 135,5 (C(2)), 133,3 (C(10)), 132,5 (C(13)), 132,1 (C(11), C(15)), 131,6 (C(9)), 131,2 (C(8)), 130,9 (C(16)), 130,2 (C(5)), 128,8, 127,2 (C(6)), 126,4 (C(12), C(14)), 125,9 (C(1)), 124,0 ppm (C(3)); MS (70 eV): *m/z* (%) 295 (100) [*M*], 294 (100), 237 (50); HR-EI-MS ber. [C₁₆H₉NOS₂]: 295,0126, gef. 295,0126.

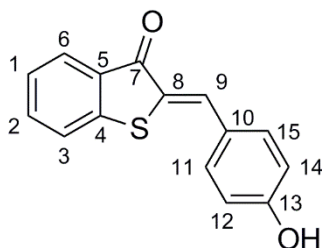
2-(Deutero(4-methoxyphenyl)methylen)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (30)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **30** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,98 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (76,43 Äq., 5,00 mL, 68,55 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,02 Äq., 600 mg, 4,50 mmol), DCE (10 mL), Benzol (10 mL), α-Deuteriobenzaldehyd (1,00 Äq., 123 mg, 0,9 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **30** (123 mg, 0,40 mmol, 23%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,14$ (*i*Hex/EtOAc 95:5); Smp. 157 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7,95 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,71-7,66 (m, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,57 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,51 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(3)), 7,30 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 7,03-6,99 (m, 2H; H-C(12), H-C(14)), 3,88 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 188,8 (C(7)), 161,5 (C(13)), 146,1 (C(5)), 135,1 (C(2)), 133,2 (C(11), C(15)), 130,9 (C(4)), 127,9 (C(8)), 127,1 (C(6)), 125,6 (C(1)), 124,0 (C(3)), 114,8 (C(12), C(14)), 55,6 (C(16)); MS (70 eV): *m/z* (%) 269 (100) [*M*], 268 (80), 254 (20), 238 (30); HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₁DO₂S]: 269,0621, gef. 269,0615.

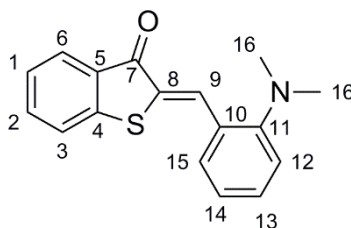
2-(4-Hydroxybenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**31**)



Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **31** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (2,64 Äq., 800 mg, 4,76 mmol), Thionylchlorid (22,09 Äq., 2,90 mL, 39,76 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,00 Äq., 1,20 g, 9,00 mmol), DCE (5 mL), Benzol (13 mL), 4-Nitrobenzaldehyd (1,00 Äq., 272 mg, 1,80 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

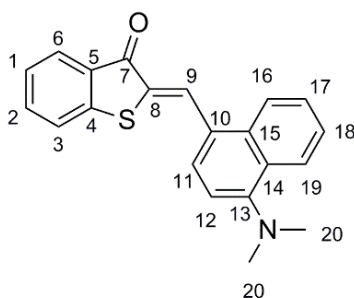
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2). HTI **31** (111 mg, 0,44 mmol, 48%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,24$ (*i*Hex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 9,06 (*br s*, 1H; OH), 7,86 (*s*, 1H; H-C(9)), 7,86-7,82 (*m*, 1H; H-C(6)), 7,67-7,61 (*m*, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,60-7,56 (*m*, 2H; H-C(2), H-C(3)), 7,30 (ddd, ³*J*(H,H)=8,0, 4,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=3,5 Hz, 1H; H-C(1)), 6,92-6,85 ppm (*m*, 2H; H-C(12), H-C(14)); ¹³C-NMR (101 MHz, THF-*d*₈) δ = 188,2 (C(7)), 161,2 (C(13)), 146,7 (C(4)), 135,8 (C(2)), 134,2 (C(9)), 134,1 (C(11), C(15)), 132,0 (C(8)), 127,7 (C(5)), 127,4 (C(6)), 127,0 (C(12)), 126,5 (C(1)), 125,0 (C(3)), 117,1 ppm (C(12), C(14)); MS (70 eV): *m/z* (%) 254 (100) [*M*], 235 (100), 237 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₅H₁₀O₂S]: 254,0402, gef. 254,0389.

2-(2-(Dimethylamino)benzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (32)

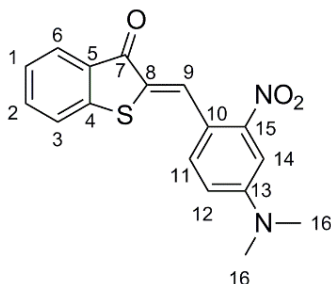
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**38**) (1,00 Äq., 630 mg, 4,19 mmol) wurde in Benzol (31 mL) gelöst. 2-(Dimethylamino)benzaldehyd (**56**) (1,00 Äq., 624 mg, 4,19 mmol) und Piperidin (1 Tropfen) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (150 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 300 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:1). HTI **32** (765 mg, 2,72 mmol, 65%) wurde als roter Feststoff erhalten.

Z-Isomer: $R_f=0,31$ (*i*Hex/EtOAc 98:2); Smp. 96 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,18 (s, 1H; H-C(9)), 7,88 (ddd, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,3 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,66 (ddd, ³*J*(H,H) = 8,2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,6 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0,7 Hz, 1H; H-C(15)), 7,49 (ddd, ³*J*(H,H) = 7,2, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,42 (dt, ³*J*(H,H) = 7,8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,3 Hz, 1H; H-C(3)), 7,29 (ddd, ³*J*(H,H) = 7,4, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,6 Hz, 1H; H-C(13)), 7,22 (ddd, ³*J*(H,H) = 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 7,01 (d, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, 1H; H-C(12)), 6,99 (m, 1H; H-C(14)), 2,73 ppm (s, 6H; 2xH₃-C(16)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 188,9 (C(7)), 154,7 (C(11)), 146,5 (C(4)), 135,0 (C(2)), 132,5 (C(9)), 131,2 (C(5)), 131,0 (C(13)), 130,3 (C(15)), 129,7 (C(8)), 127,4 (C(10)), 126,9 (C(6)), 125,3 (C(1)), 123,9 (C(3)), 121,7 (C(14)), 118,3 (C(12)), 44,9 ppm (C(16), C(17)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3851w, 3743w, 3647w, 3325w, 3075w, 2999w, 2986w, 2937w, 2864w, 2835w, 2789w, 2360w, 2341w, 1953w, 1922w, 1841w, 1669s, 1592s, 1583s, 1563s, 1486m, 1447s, 1429m, 1332m, 1305m, 1283m, 1273m, 1219w, 1194m, 1169m, 1163m, 1139m, 1101m, 1068s, 1054s, 1017m, 980w, 955m, 946m, 919m, 903m, 868w, 859w, 816w, 783w, 767vs, 731vs, 713m, 679s, 653m cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%) 281 (100) [*M*], 266 (10), 248 (20), 237 (30), 144 (80), 132 (20), 118 (10), 91 (10); HR-EI-MS ber. [C₁₇H₁₅NOS]: 281,0874, gef. 281,0865.

2-((4-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)methylene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (33)

Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**38**) (1,00 Äq., 150 mg, 1,00 mmol) wurde in Benzol (10 mL) gelöst. 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd (1,00 Äq., 199 mg, 1,00 mmol) und Piperidin (1 Tropfen) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (50 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5). HTI **33** (149 mg, 0,45 mmol, 45%) wurde als lila Feststoff erhalten.

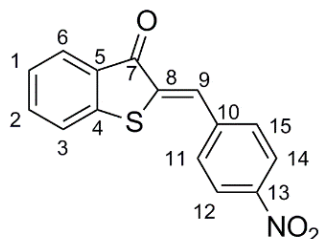
R_f =0,70 (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 131 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,77 (s, 1H; H-C(9)), 8,30 (ddd, ³*J*(H,H)=8,4 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, ⁵*J*(H,H)= 0,6 Hz, 1H; H-C(16)), 8,25 (ddd, ³*J*(H,H)=8,5 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,1 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(19)), 7,99 (ddd, ³*J*(H,H)=8,4 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(6)), 7,95 (d, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, 1H; H-C(11)), 7,62-7,58 (m, 1H; H-C(17) oder H-C(18) oder H-C(2)), 7,58-7,53 (m, 2H; H-C(17) oder H-C(18) oder H-C(2)), 7,51 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,8 Hz, ⁵*J*(H,H)= 0,3 Hz, 1H; H-C(3)), 7,31 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7, 7,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 7,13 (d, ³*J*(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(12)), 3,00 ppm (s, 6H; H₃-C(20)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 188,4 (C(7)), 153,8 (C(13)), 146,6 (C(4)), 135,0 (C(2)), 134,2 (C(15)), 131,4 (C(5)), 130,6 (C(9)), 130,4 (C(8)), 129,0 (C(11)), 128,5 (C(10) oder C(14)), 127,2 (C(17) oder C(16)), 127,1 (C(17) oder C(16)), 125,6 (C(18)), 125,5 (C(1)), 125,4 (C(19)), 125,2 (C(10) oder C(14)), 124,2 (C(16)), 124,1 (C(3)), 113,2 (C(12)), 45,0 ppm (C(20)); IR: $\tilde{\nu}$ =3317w, 3051w, 2984w, 2948w, 2836w, 2783w, 1665s, 1613w, 1572m, 1546s, 1513m, 1474w, 1448m, 1426m, 1386m, 1361m, 1338s, 1322m, 1283s, 1243w, 1205m, 1171m, 1158w, 1137m, 1097w, 1075s, 1061m, 1047m, 1038m, 1008s, 982m, 962w, 933w, 919m, 893m, 877m, 830m, 788w, 765m, 747s, 691w, 679w cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%): 332 (20), 331 (100) [*M*], 330 (20), 314 (20), 287 (20); HR-EI-MS ber. [C₂₁H₁₇NOS]: 331,1031, gef. 331,1024.

2-(4-(Dimethylamino)-2-nitrobenzylidene)benzo[b]thiophen-3(2H)-on (34)

Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **35** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,79 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (15,64 Äq., 2,15 mL, 31,26 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (2,74 Äq., 730 mg, 5,47 mmol), DCE (6 mL), Benzol (10 mL), 4-Dimethylamino-2-nitrobenzaldehyd (1,00 Äq., 388 mg, 2,00 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **35** (334 mg, 1,02 mmol, 51%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

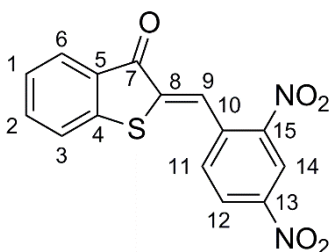
Smp. 201 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,16 (s, 1H; H-C(9)), 7,92 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ³J(H,H)=1,4 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,77 (dd, ³J(H,H)=8,9 Hz, ⁵J(H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(11)), 7,54 (ddd, ³J(H,H)=7,9, 7,1 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,45 (dt, ³J(H,H)=7,9 Hz, ⁴J(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,27 (ddd, ³J(H,H)=8,0, 7,2 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 7,20 (d, ⁴J(H,H)=2,8 Hz, 1H; H-C(14)), 6,89 (dd, ³J(H,H)=8,9 Hz, ⁴J(H,H)=2,8 Hz, 1H; H-C(12)), 3,09 ppm (s, 6H; 2xH₃-C(16)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 188,1 (C(7)), 151,6 (C(15)), 151,0 (C(13)), 146,0 (C(4)), 135,2 (C(2)), 131,7 (C(11)), 131,1 (C(5)), 130,5 (C(8)), 129,0 (C(9)), 127,3 (C(6)), 125,8 (C(1)), 124,0 (C(3)), 115,9 (C(10)), 115,2 (C(12)), 107,7 (C(14)), 40,4 ppm (C(16)); IR: ν̄=3325w, 3067w, 2918w, 2857w, 2821w, 1673m, 1618m, 1583s, 1564s, 1527s, 1516s, 1469w, 1447m, 1436m, 1411w, 1376m, 1338m, 1318m, 1310w, 1279s, 1235m, 1214m, 1185m, 1155w, 1118m, 1078m, 1066m, 1049s, 1019w, 974w, 916w, 888w, 879w, 863w, 846s, 834w, 806m, 784w, 769w, 735s, 691w, 674w cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%) 326 (40) [*M*], 294 (70), 280 (100), 264 (40), 236 (20), 190 (60); HR-EI-MS ber. [C₁₇H₁₄N₂O₃S]: 326,0725, gef. 326,0719.

2-(4-Nitrobenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (35)

Methode A mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **35** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (2,64 Äq., 800 mg, 4,76 mmol), Thionylchlorid (22,09 Äq., 2,90 mL, 39,76 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (5,00 Äq., 1,20 g, 9,00 mmol), DCE (5 mL), Benzol (13 mL), 4-Nitrobenzaldehyd (1,00 Äq., 272 mg, 1,80 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und aus Ethanol umkristallisiert. HTI **35** (215 mg, 0,76 mmol, 42%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

$R_f=0,72$ (*i*Hex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,30 (d, ³*J*(H,H)=8,8 Hz, 2H; H-C(12), H-C(14)), 7,94 (dd, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,5 Hz, 1H; H-C(6)), 7,91 (s, 1H; H-C(9)), 7,81 (d, ³*J*(H,H)=8,8 Hz, 2H; H-C(11), H-C(15)), 7,61 (td, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,51 (d, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,33 ppm (t, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, 1H; H-C(1)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 188,5 (C(7)), 147,9 (C(13)), 145,6 (C(4)), 140,7 (C(10)), 136,2 (C(2)), 134,5 (C(8)), 131,4 (C(11), C(15)), 130,0 (C(9)), 130,0 (C(5)), 127,6 (C(6)), 126,5 (C(1)), 124,4 (C(12), C(14)), 124,3 ppm (C(3)); MS (70 eV): *m/z* (%) 283 (100) [*M*], 252 (20), 236 (100), 208 (40), 165 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₅H₉NO₃S]: 283,0303, gef. 283,0286.

2-(2,4-Dinitrobenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (36)

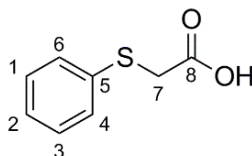
Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **36** verwendet: 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (3,95 Äq., 600 mg, 3,57 mmol), Thionylchlorid (14,28 Äq., 0,94 mL, 12,89 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (11,97 Äq., 1,44 g, 10,80 mmol), DCE (15 mL), Benzol (10 mL), 2,4-Dinitrobenzaldehyd (1,00 Äq., 177 mg, 0,90 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1). HTI **36** (20 mg, 0,06 mmol, 7%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

$R_f=0,19$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,98 (d, ³*J*(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(14)), 8,58 (dd, ³*J*(H,H)=8,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(12)), 8,24 (s, 1H; H-C(9)), 8,12 (d, ³*J*(H,H)=8,6 Hz, 1H; H-C(11)), 8,01 (ddd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,4 Hz, ⁵*J*(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,69-7,66 (m, 1H; H-C(2)), 7,51 (dt, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=0,8 Hz, 1H; H-C(3)), 7,39 ppm (td, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)); IR $\tilde{\nu}$ =3112w, 3092w, 3049w, 2954w, 2922m, 2852m, 2950w, 1825w, 1686m, 1665w, 1584s, 1569m, 1531s, 1511s, 1448m, 1399w, 1362m, 1345s, 1314m, 1279s, 1261m, 1218m, 1204m, 1151m, 1122w, 1104w, 1067m, 1048m, 1017m, 1003m, 960w, 944w, 924w, 912m, 877w, 864w, 847w, 834m, 815m, 803m, 780m, 764m, 733s, 714m, 687m, 678m, 665w cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%) 328 (20) [*M*], 236 (20), 163 (20), 136 (100); HR-EI-MS ber. [C₁₅H₈N₂O₅S]: 328,0154, gef. 328,0148.

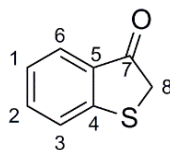
18.3.2 Synthesevorschriften von HTI Vorstufen

2-Phenylthioessigsäure (**37**)



Bromessigsäure (1,00 Äq., 1,49 g, 10,72 mmol) wurden in Acetone (22 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und langsam K₂CO₃ (3,00 Äq., 4,04 g, 29,23 mmol) zugegeben. Thiophenol (1,00 Äq., 1,00 mL, 9,80 mmol) wurde bei 0 °C zugetropft und die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit HCl (2 M) auf pH = 2 eingestellt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. **37** (1,59 g, 9,44 mmol, 97%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,45-7,39 (m, 2H; H-C(4), H-C(6)), 7,35-7,28 (m, 2H; H-C(1), H-C(3)), 7,28-7,21 ppm (m, 1H; H-C(2)); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 36,6 (C(7)), 127,3 (C(2)), 129,2 (C(1), C(3)), 130,1 (C(4), C(6)), 175,9 ppm (C(8)); MS (70 eV): *m/z* 168 (40) [*M*], 152 (10), 123 (60), 110 (100), 91 (10), 94 (10), 77 (20), 66 (30), 58 (30); HR-EI-MS ber. [C₈H₈O₂S]: 168,0245, gef. 168,0240.

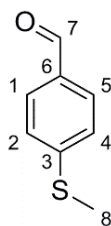
Benzothiophen-3(2H)-on (38)

Zu 2-Phenylthioessigsäure (**37**) (1,00 Äq.) wurde Thionylchlorid (9,00 Äq.) zugegeben und für 1 h bei 90 °C gerührt. Thionylchlorid wurde *in vacuo* bei 50 °C entfernt. Zu dem Säurechlorid wurde 1,2-Dichlorethan (DCE) hinzugefügt und auf 0 °C gekühlt. AlCl₃ wurde portionsweise langsam hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C und für 2 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis/Wasser (150 mL) geschüttet und die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt Benzothiophen-3(2H)-on **38** (88%) wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Ansatzgröße ist jeweils bei den Synthesen der HTIs angegeben.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,76 (ddd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, ⁵J(H,H)=0,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,53 (ddd, ³J(H,H)=8,0, 7,1 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(2)), 7,41 (ddd, ³J(H,H)=8,1 Hz, ⁴J(H,H)=0,9, ⁵J(H,H)=0,8 Hz, 1H; H-C(3)), 7,19 (ddd, ³J(H,H)=7,8, 7,1 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1)), 3,77 ppm (s, 2H; H₂-C(8)); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 200,3 (C(7)), 154,5 (C(4)), 135,9 (C(2)), 131,2 (C(5)), 126,9 (C(3)), 124,9 (C(1) oder C(6)), 124,8 (C(1) oder C(6)), 39,5 ppm (C(8)).

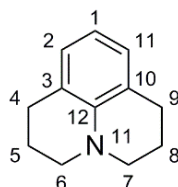
Natriummethanthiolat (39)^[386]

Dimethyldisulfid (1,00 Äq., 3,00 mL, 16,60 mmol) wurde in trockenem THF (20 mL) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre wurde Natrium (1,00 Äq., 0,39 g, 16,60 mmol) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 23 °C gerührt. Der weiße Niederschlag wurde unter Stickstoffatmosphäre abgefiltert, mit THF gewaschen und unter Stickstoff gelagert.

4-Methylthiobenzaldehyd (40)^[190]

4-Chlorobenzaldehyd (1,00 Äq., 0,56 g, 4,00 mmol) wurde in DMF (5 mL) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre wurde NaSCH₃ (**39**) (1,33 Äq., 0,37 g, 5,30 mmol) langsam zugegeben. Die Lösung wurde für 20 min bei 23 °C und 60 min bei 60 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde Ethylacetat (25 mL) zugegeben und mit Wasser gewaschen (3 x 15 mL). Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **40** (393 mg, 2,58 mmol, 65%) als gelbes Öl.

R_f = 0,56 (*i*Hex/EtOAc 9:1); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 9,90 (s, 1H; H-C(7)), 7,81-7,70 (m, 2H; H-C(1), H-C(5)), 7,35-7,23 (m, 2H; H-C(2), H-C(4)), 2,51 ppm (s, 3H; H₃-C(8)); MS (70 eV): m/z 152.

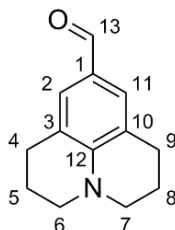
Julolidin (41)^[180]

Eine Mischung aus Anilin (1,00 Äq., 0,91 mL, 10,00 mmol), Na₂CO₃ (4,00 Äq., 4,24 g, 40,00 mmol) und 1-Bromo-3-chloropropan (15,00 Äq., 14,83 mL, 150 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen Kolben gegeben. Auf dem Kolben wurde ein Filterrohr mit Fritte gesetzt, das mit Molsieb (1g, 4Å) befüllt war. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 70 °C gerührt, 2 h bei 100 °C und für weitere 16 h bei 160 °C. Die Lösung wurde auf 23 °C abgekühlt und HCl (2M, 10 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO₃ Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) aufgereinigt. Das Produkt **41** (1,16 g, 6,71 mmol, 67%) wurde als braunes Öl erhalten.

R_f = 0,60 (*i*Hex/EtOAc, 95:5); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 6,78 (d, ³*J*(H,H)=7,2 Hz, 2H; H-C(2), H-C(11)), 6,49 (t, ³*J*(H,H)=7,4 Hz, 1H; H-C(1)), 3,12 (t, ³*J*(H,H)=5,6 Hz, 4H; H₂-C(6), H₂-C(7)), 2,75 (t, ³*J*(H,H)=6,6 Hz, 4H; H₂-C(4), H₂-C(9)), 1,97 ppm (quint, ³*J*(H,H)=6,3 Hz, 4H; H₂-C(5), H₂-C(8));

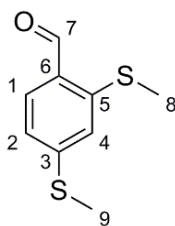
^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 143,1 (C(12)), 127,1 (C(2), C(11)), 121,7 (C(3), C(10)), 115,9 (C(1)), 50,2 (C(6), C(7)), 27,8 (C(4), C(9)), 22,3 ppm (C(5), C(8)); MS (70 eV): m/z (%) 173 (100) [M], 172 (50) [M -H], 144 (40), 130 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$]: 173,1204, gef. 173,1207.

9-Formyljulolidin (**42**)^[181]



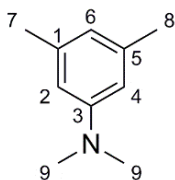
Julolidin (1,00 Äq., 1,50 g, 8,70 mmol) wurde in DMF (5,65 Äq., 3,80 mL, 49,00 mmol) gelöst, auf 0 °C gekühlt und POCl_3 (1,04 Äq., 0,84 mL, 9,00 mmol) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf Eis/Wasser geschüttet und mit NaOH (2 M) auf pH = 10 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl Lösung (50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , iHex/EtOAc 95:5) aufgereinigt und **42** (899 mg, 4,47 mmol, 52%) wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

R_f =0,20 (iHex/EtOAc 9:1); Smp. 86 °C; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 9,59 (s, 1H; H-C(13)), 7,28 (s, 2H; H-C(2), H-C(11)), 3,28 (t, $^3J(\text{H,H})$ =5,8 Hz, 4H; H_2 -C(6), H_2 -C(7)), 2,76 (t, $^3J(\text{H,H})$ =6,3 Hz, 4H; H_2 -C(4), H_2 -C(9)), 1,96 ppm (quint., $^3J(\text{H,H})$ =6,1 Hz, 4H; H_2 -C(5), H_2 -C(8)); ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 190,2 (C(13)), 148,0 (C(12)), 129,6 (C(2), C(11)), 124,2 (C(1)), 120,4 (C(3), C(10)), 50,2 (C(6), C(7)), 27,8 (C(4), C(9)), 21,4 ppm (C(5), C(8)); IR: $\tilde{\nu}$ = 2945m, 2938m, 2927m, 2886w, 2854m, 2824m, 2691w, 1718w, 1658s, 1593vs, 1565s, 1523vs, 1454m, 1433s, 1418m, 1398m, 1360w, 1336w, 1315vs, 1277vs, 1265s, 1239s, 1204s, 1190m, 1181m, 1142vs, 1075s, 1049s, 1012m, 982s, 914s, 896vs, 880m, 865m, 750s, 734vs cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%) 201 (90) [M], 200 (100) [M -H], 144 (20), 115 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$]: 201,1154, gef. 201,1143.

2,4-Bis(methylthio)benzaldehyd (43)^[190]

2,4-Dichlorobenzaldehyd (1,00 Äq., 2,02 g, 11,56 mmol) wurde in DMF (17 mL) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre wurde NaSCH₃ (**39**) (3,00 Äq., 2,43 g, 34,67 mmol) langsam zugegeben. Die Lösung wurde für 20 min bei 23 °C und 60 min bei 70 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde Ethylacetat (45 mL) zugegeben und mit Wasser gewaschen (3 x 20 mL). Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **43** (502 mg, 2,53 mmol, 22%) als gelber Feststoff.

$R_f = 0,11$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 69 °C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 10,14 (s, 1H; H-C(7)), 7,69 (d, ³ J (H,H)=8,1 Hz, 1H; H-C(1)), 7,09 (d, ⁴ J (H,H)=1,6 Hz, 1H; H-C(4)), 7,06 (dd, ³ J (H,H)=8,1 Hz, ⁴ J (H,H)=1,8 Hz, 1H; H-C(2)), 2,52 (s, 3H; H₃-C(9)), 2,47 ppm (s, 3H; H₃-C(8)); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 190,2 (C(7)), 147,6 (C(3)), 143,8 (C(5)), 133,5 (C(1)), 129,6 (C(6)), 121,4 (C(2)), 120,5 (C(4)), 15,4 (C(8)), 14,7 (C(9)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2988w, 2918w, 1831w, 2740w, 1737w, 1663s, 1573s, 1526s, 1469m, 1455m, 1442m, 1434m, 1420m, 1372m, 1316m, 1301m, 1262m, 1208s, 1148m, 1133w, 1106s, 1068s, 984w, 974m, 964m, 950m, 862s, 835s, 812m, 799s, 748m, 726m, 703w, 669w cm⁻¹; MS (70 eV): m/z 198 (30) [M], 183 (20), 181 (20), 150 (10), 122 (10); HR-EI-MS ber. [C₉H₁₀OS₂]: 198,0167, gef. 198,0167.

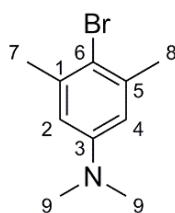
***N,N*,3,5-Tetramethylanilin (44)**^[182]

3,5-Dimethylanilin (1,00 Äq., 1 mL, 8,02 mmol), Tetrabutylammonium iodide (0,21 g, 0,56 mmol) und KOH (2,50 Äq., 1,13 g, 20,14 mmol) wurden in einem Gemisch aus H₂O/Benzol (1:7, 15 mL) gelöst. Methyljodid (2,50 Äq., 1,25 mL, 20,08 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionslösung wurde für 24 h bei 90 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt

wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und ergab **44** (0,750 g, 5,02 mmol, 63%) als gelbes Öl.

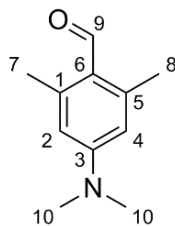
$R_f=0,48$ (*i*Hex/EtOAc 99:1); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6,40 (s, 1H; H-C(6)), 6,39 (s, 2H; H-C(2), H-C(4)), 2,92 (s, 6H; 2xH₃-C(9)), 2,28 ppm (s, 6H; H₃-C(7), H₃-C(8)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 151,1 (C(3)), 138,7 (C(1), C(5)), 118,9 (C(6)), 110,9 (C(2), C(4)), 40,9 (C(9)), 21,9 ppm (C(7), C(8)); MS (70 eV): m/z (%): 149 (100) [*M*], 134 (50); HR-EI-MS m/z ber. [C₁₀H₁₅N]: 148,1204, gef. 148,1185.

4-Bromo-*N,N*,3,5-tetramethylanilin (**45**)^[183]



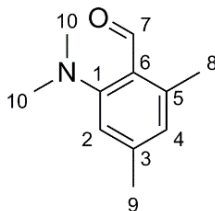
N,N,3,5-Tetramethylanilin (**44**) (1,00 Äq., 836 mg, 5,60 mmol) wurde in Acetonitril (6 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. *N*-Bromsuccinimid (1,00 Äq., 992 mg, 5,60 mmol) wurden langsam zugegeben. Das Gemisch wurde für 24 h bei 23 °C gerührt und anschließend wurde H₂O (30 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und ergab **45** (1,03 g, 4,50 mmol, 80%) als braunes Öl.

$R_f=0,27$ (*i*Hex/EtOAc 99:1); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6,48 (s, 2H; H-C(2), H-C(4)), 2,89 (s, 6H), 2,36 ppm (s, 6H); MS (70 eV) m/z (%): 229 (100), 227 (100) [*M*], 214 (20) [C₉H₁₁⁸¹BrN], 212 (20) [C₉H₁₁⁷⁹BrN], 202 (10), 200 (10); HR-EI-MS m/z ber. [C₁₀H₁₄BrN]: 227,0310 gef. 227,0283.

4-(Dimethylamino)-2,6-dimethylbenzaldehyd (46)^[184]

4-Bromo-*N,N*,3,5-tetramethylanilin (**45**) (1,00 Äq., 321 mg, 1,40 mmol) wurde in trockenem THF (7 mL) unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und *n*BuLi (1,6 M in Hexan) (1,60 Äq., 1,40 mL, 2,20 mmol) wurde langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend wurde trockenes DMF (1,60 Äq., 0,17 mL, 2,20 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für 15 min bei -78 °C gerührt, das Kühlbad entfernt und für weitere 30 min bei 23 °C gerührt. Gesättigte NH₄Cl Lösung (15 mL) wurde zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **46** (240 mg, 1,16 mmol, 97%) als weißer Feststoff.

$R_f=0,33$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 84 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta=10,36$ (s, 1H; H-C(9)), 6,31 (s, 2H; H-C((2), H-C(4))), 3,05 (s, 6H; H₃-C(10)), 2,60 ppm (s, 6H; H₃-C(7), H₃-C(8)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta=190,7$ (C(9)), 153,1 (C(3)), 144,3 (C(1), C(5)), 121,7 (C(6)), 112,1 (C(2), C(4)), 40,0 (C(10)), 21,8 ppm (C(7), C(8)); IR: $\tilde{\nu}=3296w, 3079w, 2973m, 2907m, 2884m, 2868m, 2836m, 2819m, 2777m, 2648w, 2551w, 2481w, 2362w, 2339w, 2293w, 2103w, 2018w, 1939w, 1865w, 1733w, 1700w, 1664s, 1651vs, 1589vs, 1538vs, 1522s, 1480m, 1455m, 1441s, 1422s, 1383m, 1354vs, 1324s, 1267s, 1241s, 1220s, 1145s, 1122s, 1070s, 1047m, 1035s, 988m, 975m, 960m, 877w, 823vs, 781s, 711m$ cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 177 (100) [*M*], 176 (50), 148 (10), [C₁₁H₁₅NO]; HR-EI-MS ber. [C₁₁H₁₅NO]: 177,1154, gef. 177,1150.

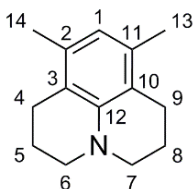
2-(Dimethylamino)-4,6-dimethylbenzaldehyd (47)^[188]

N,N,3,5-tetramethylanilin (**44**) (1,00 Äq., 1,00 g, 6,70 mmol) wurde in DMF (3,50 Äq., 1,82 mL, 23,45 mmol) gelöst und auf -16 °C gekühlt. POCl₃ (1,00 Äq., 1,03 g, 6,70 mmol, 0,63 mL) wurde zu getropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam aufgewärmt und für 22 h bei 23 °C gerührt. Mit NaOH (1 M)

wurde auf pH = 6 eingestellt und anschließend mit Ethylacetat (2 x 350 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde mit säulenchromatographisch (SiO₂, iHex/EtOAc 98:2) aufgereinigt und ergab **47** (0,68 g, 3,82 mmol, 57%) als gelbes Öl.

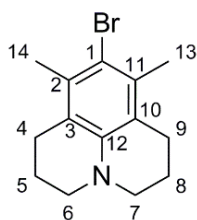
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10,28 (d, ⁵J(H,H)=0,4 Hz, 1H; H-C(7)), 6,75 (s, 1H; H-C(2)), 6,65 (s, 1H; H-C(4)), 2,85 (s, 6H; 2xH₃-C(10)), 2,52 (s, 3H; H₃-C(8)), 2,33 ppm (s, 3H; H₃-C(9)); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 193,1 (C(7)), 157,8 (C(1)), 144,1 (C(3)), 141,4 (C(5)), 125,7 (C(4)), 124,1 (C(6)), 116,3 (C(2)), 46,0 (C(10)), 22,0 (C(9)), 21,3 ppm (C(8)); MS (70 eV) *m/z* (%): 177 (70), 176 (100), 148 (40), 134 (20), 111(20), 97 (90), 71 (10), 57 (70); HR-EI-MS *m/z* ber. [C₁₁H₁₅NO]: 177,1154, gef. 177,1149.

3,5-Dimethyljulolidine (**48**)



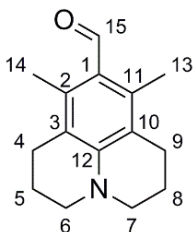
Eine Mischung aus 3,5-Dimethylanilin (1,00 Äq., 2,00 mL, 16,04 mmol), Na₂CO₃ (4,20 Äq., 10,18 g, 67,39 mmol) und 1-Bromo-3-chloropropan (22,00 Äq., 34,90 mL, 352,88 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen Kolben gegeben. Auf dem Kolben wurde ein Filterrohr mit Fritte gesetzt, das mit Molsieb (2 g, 4 Å) befüllt war. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 80 °C gerührt, 2 h bei 100 °C und für weitere 16 h bei 160 °C. Die Lösung wurde auf 23 °C abgekühlt und CH₂Cl₂ (100 mL) sowie HCl (10%ig, 250 mL) zugegeben und mit CH₂Cl₂ (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (250 mL) und NaOH (10%ig, 250 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und säulenchromatographisch (SiO₂, iHex/EtOAc 99:1) aufgereinigt. Das Produkt **48** (774 mg, 3,84 mmol, 24%) wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6,40 (s, 1H; H-C(1)), 3,10-3,04 (m, 4H; H₂-C(6), H₂-C(7)), 2,65 (t, ³J(H,H)=6,8 Hz, 4H; H₂-C(4), H₂-C(9)), 2,14 (s, 6H; H₃-C(13), H₃-C(14)), 2,08-1,98 (m, 4H; H-C(5), H-C(8)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 143,9 (C(12)), 134,0 (C(2), C(11)), 120,6 (C(1)), 118,6 (C(3), C(10)), 50,4 (C(6), C(7)), 25,1 (C(4), C(9)), 22,7 (C(5), C(8)), 19,7 (C(13), C(14)); MS (70 eV): *m/z* (%): 201 (100) [M], 279 (100) [M], 200 (70), 186 (10), 172 (10); HR-EI-MS ber. [C₁₄H₁₉N]: 201,1517, gef. 201,1517.

4-Bromo-3,5-dimethyljulolidine (49)

3,5-Dimethyljulolidine (**48**) (774 mg, 3,84 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (7 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Brom (1,10 Äq., 217 μL , 4,23 mmol) wurde tropfenweise zugefügt. Die Lösung wurde für 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und 8 h bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Gesättigte Natriumthiosulfat Lösung (15 mL) wurde zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , iHex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und ergab **49** (534 mg, 1,91 mmol, 50%) als hellbrauner Feststoff.

$R_f=0,71$ (iHex/EtOAc 99:1); Smp. $131\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3) $\delta = 3,09\text{--}3,01$ (m, 4H; $\text{H}_2\text{-C}(6)$, $\text{H}_2\text{-C}(7)$), 2,70 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6,9\text{ Hz}$, 4H; $\text{H}_2\text{-C}(4)$, $\text{H}_2\text{-C}(9)$), 2,32 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(13)$, $\text{H}_3\text{-C}(14)$), 2,03–1,97 ppm (m, 4H; $\text{H}_2\text{-C}(5)$, $\text{H}_2\text{-C}(8)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 143,1$ (C(12)), 133,6 (C(2), C(10)), 120,1 (C(3), C(11)), 116,9 (C(1)), 50,1 (C(6), C(7)), 26,7 (C(4), C(9)), 22,7 (C(5), C(8)), 20,3 ppm (C(13), C(14)); IR: $\tilde{\nu} = 3464\text{w}$, 3004w, 2958s, 2940s, 2802s, 2780m, 2678w, 1724w, 1667m, 1543s, 1475s, 1452s, 1412vs, 1373s, 1352s, 1341s, 1313vs, 1277vs, 1201vs, 1189vs, 1161vs, 1147vs, 1114s, 1081s, 1062s, 1035ws, 875m, 832w, 760w, 728m, 685s cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 281 (100) [M], 279 (100) [M], 241 (10), 214 (10), 198 (40), 184 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrN}$]: 279,0623, gef. 279,0616.

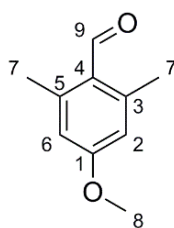
3,5-Dimethyl-4-formyljulolidine (50)

Eine Lösung aus 4-Bromo-3,5-dimethyljulolidin (**49**) (1,0 Äq., 300 mg, 1,1 mmol) in trockenem THF (7 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und $n\text{BuLi}$ (2,5 M in Hexan) (1,3 Äq., 560 μL , 1,4 mmol) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt bevor trockenes DMF (1,3 Äq., 110 μL , 1,4 mmol) zugegeben wurde und die Lösung wurde für weitere 15 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt und für 30 min bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

Gesättigte NH_4Cl Lösung (15 mL) wurden zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , iHex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **50** (88 mg, 0,38 mmol, 36%) als hellbrauner Feststoff.

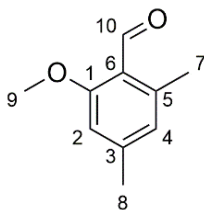
$R_f=0,58$ (iHex/EtOAc 9:1); Smp. 115 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 10,43 (s, 1H; H-C(15)), 3,27-3,13 (m, 4H; $\text{H}_2\text{-C}(6)$, $\text{H}_2\text{-C}(7)$), 2,68 (t, $^3J(\text{H,H})=6,6$ Hz, 4H; $\text{H}_2\text{-C}(4)$, $\text{H}_2\text{-C}(9)$), 2,43 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(13)$, $\text{H}_3\text{-C}(14)$), 2,01-1,95 ppm (m, 4H; $\text{H}_2\text{-C}(5)$, $\text{H}_2\text{-C}(8)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 192,3 (C(15)), 147,3 (C(12)), 138,6 (C(2), C(11)), 122,5 (C(1)), 117,8 (C(3), C(10)), 50,2 (C(6), C(7)), 25,0 (C(4), C(9)), 22,0 (C(5), C(8)), 15,4 ppm (C(13), C(14)); IR: $\tilde{\nu}$ = 2935m, 2862w, 2835w, 2615w, 2358w, 1644s, 1562s, 1543vs, 1501s, 1441s, 1425s, 1354w, 1307vs, 1259vs, 1211s, 1189m, 1160vs, 1095s, 1077m, 1050m, 1036s, 1012m, 993m, 950m, 883w, 853w, 787m, 741w, 703w cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 229 (100) [M], 200 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$]: 229,1467, gef. 229,1463.

4-Methoxy-2,6-dimethylbenzaldehyd (**51**)



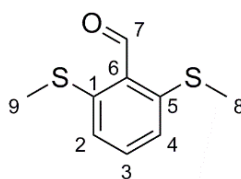
Ein Gemisch aus DMF (3,50 Äq., 49,50 mmol, 3,84 mL) und POCl_3 (1,00 Äq., 1,45 mL, 15,56 mmol) wurde auf -20 °C gekühlt und 3,5-Dimethylanisol (1,00 Äq., 2,00 mL, 14,14 mmol) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -20 °C und 40 h bei 60 °C gerührt. Mit NaOH (1 M) wurde auf pH = 6 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , iHex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und **51** (706 mg, 4,30 mmol, 30%) wurde als weiße Kristalle erhalten.

$R_f=0,24$ (iHex/EtOAc 98:2); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 10,47 (s, 1H; H-C(9)), 6,58 (s, 2H; H-C(2), H-C(6)), 3,83 (s, 3H; $\text{H}_3\text{-C}(8)$), 2,60 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(7)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ = 191,7 (C(9)), 162,8 (C(1)), 144,6 (C(3), C(5)), 126,1 (C(4)), 115,0 (C(2), C(6)), 55,4 (C(8)), 21,2 ppm (C(7)); MS (70 eV): m/z (%): 164 (50) [M], 163 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}$], 135 (10), 91 (10); HR-EI-MS ber. [$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$]: 164,0837, gef. 164,0824.

2-Methoxy-4,6-dimethylbenzaldehyd (52)

Ein Gemisch aus DMF (3,50 Äq., 49,50 mmol, 3,84 mL) und POCl₃ (1,00 Äq., 1,45 mL, 15,56 mmol) wurde auf -20 °C gekühlt und 3,5-Dimethylanisol (1,00 Äq., 2,00 mL, 14,14 mmol) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -20 °C und 40 h bei 60 °C gerührt. Mit NaOH (1M) wurde auf pH = 6 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, iHex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und **52** (556 mg, 3,39 mmol, 24%) wurde als weiße Kristalle erhalten.

$R_f=0,37$ (iHex/EtOAc 98:2); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 10,58 (s, 1H; H-C(10)), 6,63 (s, 1H; H-C(2)), 6,62 (s, 1H; H-C(4)), 3,88 (s, 3H; H₃-C(9)), 2,54 (s, 3H; H₃-C(7)), 2,35 ppm (s, 3H; H₃-C(8)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 191,9 (C(10)), 163,5 (C(1)), 145,8 (C(3)), 142,2 (C(5)), 125,2 (C(4)), 121,2 (C(6)), 109,9 (C(2)), 55,9 (C(9)), 22,3 (C(7)), 21,6 ppm (C(8)); MS (70 eV): m/z (%) 164 (100) [M], 163 (70) [M-H], 147 (40), 132 (20), 119 (20), 103 (30), 91 (30), 77 (20), 43 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₀H₁₂O₂]: 164,0837, gef. 164,0831.

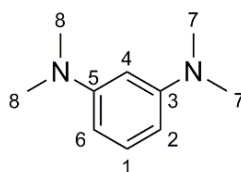
2,6-Bis(methylthio)benzaldehyd (53)^[190]

2,6-Dichlorobenzaldehyd (1,00 Äq., 0,58 g, 3,33 mmol) wurde in DMF (10 mL) gelöst und unter Stickstoffatmosphäre wurde NaSCH₃ (**39**) (2,50 Äq., 0,58 g, 8,30 mmol) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 min bei 20 °C und 60 min bei 60 °C stark gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde Ethylacetat (25 mL) zugegeben und mit Wasser gewaschen (3 x 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, iHex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **53** (390 mg, 1,97 mmol, 56%) als grauer Feststoff.

$R_f = 0,18$ (iHex/EtOAc 9:1); Smp. 78 °C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 10,72 (s, 1H; H-C(7)), 7,42 (t, ³J(H,H)=7,7 Hz, 1H; H-C(3)), 7,12 (d, ³J(H,H)=8,0 Hz, 2H; H-C(2), H-C(4)), 2,48 ppm (s, 6H;

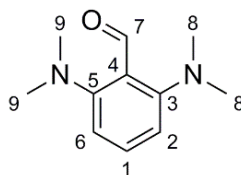
H₃-C(8), H₃-C(9)); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 190,1 (C(7)), 145,8 (C(1), C(5)), 132,9 (C(6)), 129,3 (C(3)), 122,0 (C(2), C(4)), 16,2 ppm (C(8), C(9)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3950w, 3316w, 3038w, 2983w, 2922w, 2859w, 2834w, 2767w, 2282w, 1916w, 1815w, 1732m, 1694w, 1665s, 1633w, 1615w, 1550s, 1502w, 1463w, 1435s, 1414s, 1392m, 1377m, 1332m, 1313m, 1278m, 1239m, 1197s, 1190s, 1166m, 1100m, 1022m, 968m, 950m, 846m, 772s, 756s, 720m, 712w, 702m, 668m cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* 198 (100) [*M*], 183 (70), 147 (10), 121 (30), 91 (20); HR-EI-MS ber. [C₉H₁₀OS₂]: 198,0173, gef. 198,0180.

***N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-Tetramethyl-1,3-benzoldiamine (**54**)^[188]**



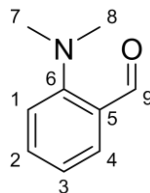
In einem Kolben wurden H₂SO₄ (3M, 5,00 Äq., 15,40 mL, 46,25 mmol) und Formaldehyd (37%, 12,00 Äq., 8,27 mL, 111 mmol) vorgelegt und auf -15 °C gekühlt. Eine Mischung aus NaBH₄ (14,00 Äq., 4,90 g, 129,46 mmol), *m*-Phenylendiamin (1,00 Äq., 1,00 g, 9,25 mmol) und THF (21 mL) wurden langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 15 min bei -15 °C gerührt und anschließend wurde NaOH (32%) zugegeben bis pH = 10 erreicht wurde. H₂O (10 mL) wurde hinzugefügt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, iHex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und **54** (1,50 g, 9,11 mmol, 99%) wurde als braunes Öl erhalten.

*R*_f=0,55 (iHex/EtOAc 9:1); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,12 (t, ³*J*(H,H)=8,2 Hz, 1H; H-C(1)), 6,20 (dd, ³*J*(H,H)=8,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,4 Hz, 2H; H-C(2); H-C(6)), 6,12 (t, ⁴*J*(H,H)=2,4 Hz, 1H; H-C(4)), 2,94 ppm (s, 12H; H₃-C(7), H₃-C(8)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 152,0 (C(3), C(5)), 129,6 (C(1)), 102,7 (C(2), C(6)), 98,0 (C(4)), 41,0 ppm (C(3), C(5)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3084w, 3028w, 2975w, 2940w, 2875m, 2840m, 2797m, 1601vs, 1573vs, 1503vs, 1481s, 1437s, 1359s, 1316s, 1310s, 1233m, 1180s, 1147s, 1127s, 1059m, 997s, 985s, 942m, 806s, 744s, 634s cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%) 164 (100) [*M*], 149 (30), 135 (30), 120 (30), 104 (10), 82 (10); HR-EI-MS ber. [C₁₀H₁₆N₂]: 164,1313, gef. 164,1309.

2,6-Bis(dimethylamino)benzaldehyd (55)^[189]

*N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-Tetramethyl-1,3-Benzoldiamine (**54**) (1,00 Äq., 0,75 g, 4,56 mmol) wurde in einem Schlenkcolben unter Stickstoffatmosphäre in *n*Hexan (11 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Ein Gemisch aus *n*BuLi (1,6 M in Hexan, 2,00 Äq., 5,63 mL, 9,11 mL) und TMEDA (2,00 Äq., 1,38 mL, 0,11 mmol) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei 23 °C gerührt und anschließend wurde DMF (1,20 Äq., 0,43 mL, 5,50 mmol) zugefügt und für weitere 5 h bei 23 °C gerührt. Die Lösung wurde mit H₂O (12 mL) versetzt und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, iHex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und **55** (153 mg, 0,80 mmol, 17%) wurde als brauner Feststoff erhalten.

*R*_f = 0,2 (iHex/EtOAc 9:1); Smp. 61 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 9,78 (s, 1H; H-C(7)), 7,24 (t, ³*J*(H,H)=8,2 Hz, 1H; H-C(1)), 6,37 (d, ³*J*(H,H)=8,2 Hz, 2H; H-C(2), H-C(6)), 2,99 ppm (s, 12H, 2xH₃-C(8), 2xH₃-C(9)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 186,9 (C(7)), 157,7 (C(3), C(5)), 135,0 (C(1)), 114,9 (C(4)), 106,7 (C(2), C(6)), 45,0 ppm (C(8), C(9)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3290w, 3087w, 2978w, 2935m, 2895m, 2858m, 2849m, 2802m, 2769m, 2362w, 2105w, 1922w, 1724w, 1650vs, 1579vs, 1558vs, 1494vs, 1462s, 1424vs, 1404vs, 1369s, 1333m, 1295s, 1246m, 1210m, 1172vs, 1128vs, 1106s, 1085m, 1060vs, 1032vs, 1008s, 962w, 946s, 862s, 846m, 810m, 789vs, 726vs, 683s cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%) 192 (100) [*M*], 175 (20), 160 (20), 149 (70), 134 (20), 118 (10), 104 (10); HR-EI-MS ber. [C₁₀H₁₆N₂]: 192,1263, gef. 192,1256.

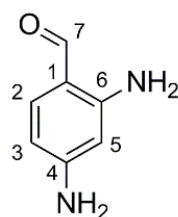
2-(Dimethylamino)benzaldehyd (56)^[191]

Eine Mischung aus 2-Fluorobenzaldehyd (1,00 Äq., 0,50 mL, 4,70 mmol), Dimethylamin (40% in H₂O) (1,25 Äq., 1,00 mL, 5,88 mmol), K₂CO₃ (1,25 Äq., 0,82 g, 5,88 mmol) und DMF (4,7 ml) wurden für 48 h bei 85 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter K₂CO₃ (6 mL) versetzt und die

wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit gesättigter LiCl Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **56** (624 mg, 4,19 mmol, 89%) als weiße Kristalle.

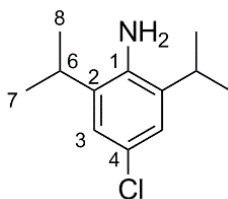
$R_f = 0,48$ (*i*Hex/EtOAc 9:1); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 10,23$ (s, 1H; H-C(9)), 7,76 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1,7$ Hz, 1H; H-C(4)), 7,46 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8,3$, 7,2 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1,8$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,05 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8,3$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0,7$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,01 (td, $^3J(\text{H,H}) = 7,6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0,7$ Hz, 1H; H-C(3)), 2,92 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(7)$, $\text{H}_3\text{-C}(8)$); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 191,2$ (C(9)), 155,8 (C(6)), 134,6 (C(2)), 131,0 (C(4)), 127,1 (C(3)), 120,6 (C(5)), 117,6 (C(1)), 45,5 ppm (C(7), C(8)); MS (70 eV): m/z (%): 149 (90) [M], 132 (80), 120 (90), 106 (80), 91 (60), 77 (80); HR-EI-MS m/z ber. [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$]: 149,0841, gef. 149,0835.

2,4-Diaminobenzaldehyd (**57**)^[387]



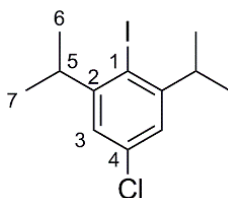
2,4-Dinitrobenzaldehyd (1,00 Äq., 250 mg, 1,27 mmol) wurde in Ethanol (96%ig, 3,8 mL) und H_2O (0,95 mL) gelöst. Eisenpulver (20 Äq., 1,42 g, 25,40 mmol) und HCl (konz., 0,20 Äq., 21 μL , 0,25 mmol) wurden zugegeben und für 4 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur gefiltert und Ethanol wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat gelöst und mit H_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phase wurden mit wässriger K_2CO_3 Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet und ergab **57** (42 mg, 0,31 mmol, 24%) als gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 9,56$ (s, 1H; H-C(7)), 7,22 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,5$ Hz, 1H; H-C(2)), 6,03 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8,4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2,1$ Hz, 1H; H-C(3)), 6,11 (br s, 4H; NH_2), 5,78 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2,1$ Hz, 1H; H-C(5)); MS (70 eV): m/z (%): 136 (100) [M], 108 (50), 91 (20), 80 (30); HR-EI-MS m/z ber. [$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$]: 136,0637, gef. 136,0636.

4-Chloro-2,6-diisopropylanilin (58)^[388]

2,6-Diisopropylanilin (1,00 Äq., 1 mL, 5,30 mmol) wurden in Acetonitril (24 mL) gelöst und *N*-Chlorsuccinimid (1,00 Äq., 708 mg, 5,30 mmol) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde H₂O (50 mL) zugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **58** (848 mg, 4,00 mmol, 75%) als weißer Feststoff.

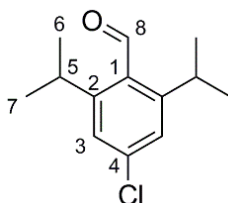
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 6,96 (s, 2H; H-C(3)), 3,68 (s, 2H; NH₂), 2,85 (qt, ³*J*(H,H)=6,8 Hz, 2H; H-C(6)), 1,25 (s, 6H; H₃-C(7) oder H₃-C(8)), 1,22 ppm (s, 6H; H₃-C(7) oder H₃-C(8)); MS (70 eV): *m/z* (%): 211 (40) [*M*], 196 (100), 162 (50); HR-EI-MS *m/z* ber. [C₁₂H₁₈ClN]: 211,1128, gef. 211,1118.

5-Chloro-2-iodo-1,3-diisopropylbenzen (59)^[389]

4-Chloro-2,6-diisopropylanilin (**58**) (1,00 Äq., 848 mg, 4,00 mmol) wurde in *tert*-Butanol (24 mL) und H₂O (1 mL) gelöst und *p*-Toluolsulfonsäure (4,50 Äq., 3,42 g, 19,00 mmol) wurden zugegeben. Über einen Tropftrichter wurden NaNO₂ (3,00 Äq., 829 mg, 12,00 mmol) und KI (3,75 Äq., 2,49 g, 15,00 mmol) in H₂O (3,5 mL) gelöst und über eine Zeitspanne von 1 h bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 23 °C gerührt, bevor gesättigte NaHCO₃ Lösung bis pH = 10 zugegeben wurde. Na₂S₂O₄ (5,66 Äq., 3,94 g, 22,63 mmol) wurde zugefügt und das Gemisch wurde auf H₂O (70 mL) geschüttet und mit Ethylacetat (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (250 mL) und gesättigter NaCl Lösung (250 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und ergab **59** (745 mg, 2,31 mmol, 58%) als weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ = 7,05 (s, 2H; H-C(3)), 3,39 (qt, $^3J(\text{H,H})=6,8$ Hz, 2H; H-C(5)), 1,24 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(6)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(7)$), 1,21 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(6)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(7)$); MS (70 eV): m/z (%): 322 (90) [M], 307 (100), 273 (10), 180 (20); HR-EI-MS m/z ber. [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClI}$]: 321,9985, gef. 321,9973.

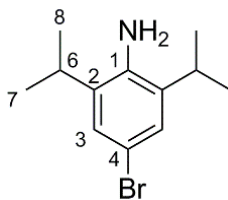
4-Chloro-2,6-diisopropylbenzaldehyd (**60**)^[390]



5-Chloro-2-iodo-1,3-diisopropylbenzol (**59**) (1,00 Äq., 117 mg, 0,36 mmol) wurde in Et_2O (600 μL) gelöst und auf -78°C gekühlt. $n\text{BuLi}$ (2,5 M in $n\text{-Hexan}$) (1,10 Äq., 160 μL , 0,40 mmol) wurde langsam zugetropft und für 2 h bei -78°C gerührt. DMF (3,60 Äq., 100 μL , 1,30 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 18 h in einem Temperaturbereich von -78°C bis 23°C gerührt und H_2O (5 mL) wurden zugegeben und anschließend mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , $i\text{Hex}/\text{EtOAc}$ 99:1) aufgereinigt und ergab **60** (21 mg, 0,09 mmol, 26%) als weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 10,62 (s, 1H; H-C(8)), 7,22 (s, 2H; H-C(3)), 3,52 (qt, $^3J(\text{H,H})=6,8$ Hz, 2H; H-C(5)), 1,26 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(6)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(7)$), 1,25 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(6)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(7)$); HR-EI-MS m/z ber. [$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClO}$]: 224,0968, gef. 224,0977.

4-Bromo-2,6-diisopropylanilin (**61**)^[391]

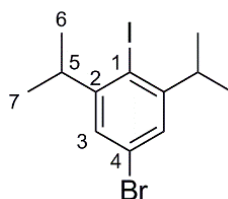


2,6-Diisopropylanilin (1,00 Äq., 2 mL, 10,60 mmol) wurden in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. Brom (1,10 Äq., 600 μL , 11,66 mmol) wurden langsam zugetropft und für 5 min bei -78°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb 1 h langsam auf 23°C aufgewärmt. Anschließend wurde wässrige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Lösung (25 mL) zugefügt und mit Ethylacetat (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Na_2CO_3 Lösung gewaschen, über Na_2SO_4

getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 98:2) aufgereinigt und ergab **61** (2,22 g, 8,70 mmol, 82%) als brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ = 7,11 (s, 2H; H-C(3)), 3,70 (s, 3H; NH_2), 2,86 (qt, $^3J(\text{H,H})=6,7$ Hz, 2H; H-C(6)), 1,27 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(7)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(8)$), 1,23 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(7)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(8)$); MS (70 eV): m/z (%): 257 (60) [M], 255 (60) [M], 242 (90), 240 (100); HR-EI-MS m/z ber. [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}^{79}\text{BrN}$]: 255,0623, gef. 255,0617, ber. [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}^{81}\text{BrN}$]: 257,0602, gef. 257,0596.

5-Bromo-2-iodo-1,3-diisopropylbenzen (**62**)



4-Bromo-2,6-diisopropylanilin (**61**) (1,00 Äq., 2,00 g, 7,81 mmol) wurde in *tert*-Butanol (47 mL) und H_2O (2 mL) gelöst und *p*-Toluolsulfonsäure (4,50 Äq., 6,68 g, 35,13 mmol) wurden zugegeben. Über einen Tropftrichter wurden NaNO_2 (3,00 Äq., 1,62 g, 23,40 mmol) und KI (3,75 Äq., 4,86 g, 29,30 mmol) in H_2O (6,8 mL) gelöst und über eine Zeitspanne von 1,5 h bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4,5 h bei 23 °C gerührt, bevor gesättigte NaHCO_3 Lösung zugegeben bis ein pH = 10 erreicht wurde. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (5,67 Äq., 7,71 g, 44,28 mmol) wurde zugefügt und das Gemisch wurde auf H_2O (150 mL) geschüttet und mit Ethylacetat (3 x 400 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (300 mL) und gesättigter NaCl Lösung (300 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und ergab **62** (2,52 g, 6,87 mmol, 88%) als brauner Feststoff.

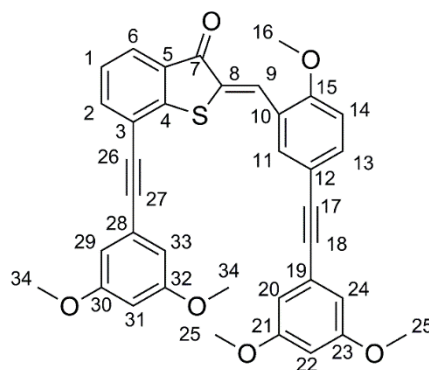
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ = 7.41 (s, 2H; H-C(3)), 3.19 (qt, $^3J(\text{H,H})=6.9$ Hz, 2H; H-C(5)), 1.20 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(6)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(7)$), 1.17 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(6)$ oder $\text{H}_3\text{-C}(7)$); MS (70 eV): m/z (%): 368 (100) [M], 366 (100) [M], 353 (80), 351 (90); HR-EI-MS m/z ber. [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}^{79}\text{BrI}$]: 365,9480, gef. 365,9464, ber. [$\text{C}_{12}\text{H}_{16}^{81}\text{BrI}$]: 367,9460, gef. 367,9466.

18.3.3 Synthesevorschriften von molekularen Pinzetten

Molekulare Pinzetten Methode C:

Unter Schutzgas wurden das entsprechende HTI (1,0 Äq.), das Alkin (2,4 Äq.) und CuI (10 mol%) in Triethylamin (NEt₃) oder Isopropylamin (*i*PrNH₂) sowie THF in einem ausgeheizten Schlenkkolben gelöst. Schutzgas (Argon oder Stickstoff) wurde zum Entgasen für 30 min durch die Reaktionsmischung durchgeleitet, bevor Pd(PPh₃)₄ (20 mol%) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde gesättigte NH₄Cl Lösung zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Detaillierte Reaktionsbedingungen, Ansatzgröße und Aufreinigungsschritte sind jeweils bei den Synthesen der jeweiligen molekularen Pinzetten weiter unten zu entnehmen.

7-((3,5-Dimethoxyphenyl)ethynyl)-2-(5-((3,5-dimethoxyphenyl)ethynyl)-2-methoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (63)



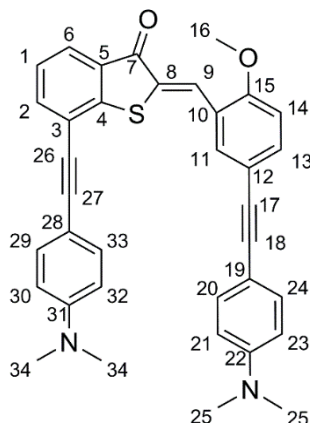
Generelle Methode C mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von **63** verwendet: HTI **74** (1,00 Äq., 43 mg, 0,1 mmol), 1-Ethynyl-3,5-dimethoxybenzen (2,4 Äq., 39 mg, 0,24 mmol), Pd(PPh₃)₄ (20 mol%, 23 mg, 0,02 mmol), CuI (10 mol%, 2 mg, 0,01 mmol), NEt₃ (1 mL), THF (2 mL).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) und **63** (23 mg, 0,04 mmol, 39%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0,13 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,32 (s, 1H; H-C(9)), 7,97 (d, ³*J*(H,H)=2,0 Hz, 1H; H-C(11)), 7,89 (dd, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(6)), 7,76 (dd, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, ³*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(2)), 7,61 (dd, ³*J*(H,H)=8,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,0 Hz, 1H; H-C(13)), 7,35 (t, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, 1H; H-C(1)), 7,00 (d, ³*J*(H,H)=8,7 Hz, 1H; H-C(14)), 6,76 (d, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(29), H-C(33) oder H-C(20), H-C(24)), 6,68 (d, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(29),

H-C(33) oder H-C(20), H-C(24)), 6,50-6,43 (m, 2H; H-C(22), H-C(31)), 3,97 (s, 3H; H₃-C(16)), 3,76 (s, 6H; H₃-C(25) oder H₃-C(34)), 3,72 ppm (s, 6H; H₃-C(25) oder H₃-C(34)); MS (70 eV): *m/z* (%): 588 (30) [*M*], 557 (30), 477 (80), 475 (70); HR-EI-MS ber. [C₃₆H₂₈O₆S]: 588,1607; gef.: 588,1600.

((4-(Dimethylamino)phenyl)ethynyl)-2-(5-((4-(dimethylamino)phenyl)ethynyl)-2-methoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (64)

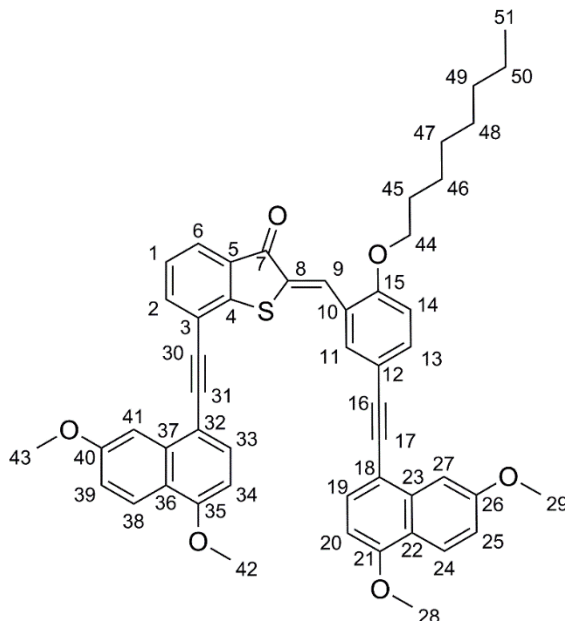


Generelle Methode C mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von **64** verwendet: HTI **74** (1,00 Äq., 43 mg, 0,1 mmol), 1-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin (2,4 Äq., 39 mg, 0,24 mmol), Pd(PPh₃)₄ (20 mol% 23 mg, 0,02 mmol), CuI (10 mol% 2 mg, 0,01 mmol), *i*PrNH₂ (1 mL), THF (2 mL).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) und **64** (26 mg, 0,05 mmol, 47%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

*R*_f = 0,11 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,33 (s, 1H; H-C(9)), 8,03 (d, ³*J*(H,H)=2,0 Hz, 1H; H-C(11)), 7,83 (dd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(6)), 7,70 (dd, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(2)), 7,57 (dd, ³*J*(H,H)=8,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,1 Hz, 1H; H-C(13)), 7,45-7,42 (m, 2H; H-C(29), H-C(33) oder H-C(20), H-C(24)), 7,42-7,39 (m, 2H; H-C(29), H-C(33) oder H-C(20), H-C(24)), 7,32 (t, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, 1H; H-C(1)), 6,99 (d, ³*J*(H,H)=8,9 Hz, 1H; H-C(30), H-C(32) oder H-C(21), H-C(23)), 6,69 (d, ³*J*(H,H)=8,9 Hz, 2H; H-C(30), H-C(32) oder H-C(21), H-C(23)), 6,68 (d, ³*J*(H,H)=8,9 Hz, 2H; H-C(30), H-C(32) oder H-C(21), H-C(23)), 3,98 (s, 3H; H₃-C(16)), 3,00 ppm (s, 12H; 2xH₃-C(25), 2xH₃-C(34)); MS (70 eV): *m/z* (%): 554 (20) [*M*], 523 (10), 288 (30), 277 (70), 262 (100), 201 (10), 183 (80); HR-EI-MS ber. [C₃₆H₃₀N₂O₂S]: 554,2028; gef.: 554,2021.

7-((4,7-Dimethoxynaphthalen-1-yl)ethinyl)-2-(5-((4,7-dimethoxynaphthalen-1-yl)ethinyl)-2-(heptyloxy)benzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (65)

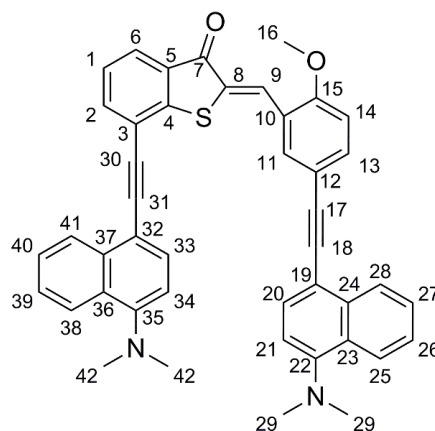


Generelle Methode C mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von **65** verwendet: HTI **76** (1,00 Äq., 150 mg, 0,29 mmol), 4-Ethynyl-1,6-dimethoxynaphthalen (**86**) (2,4 Äq., 161 mg, 0,76 mmol), Pd(PPh₃)₄ (20 mol%, 67 mg, 0,06 mmol), CuI (10 mol%, 5 mg, 0,03 mmol), *i*PrNH₂ (2,4 mL), THF (5 mL).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 85:15) und **66** (126 mg, 0,16 mmol, 54%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0,23 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2); MS (70 eV): m/z (%): 786 (100) [*M*], 674 (10), 657 (10), 393 (20); HR-EI-MS ber. [C₅₁H₄₆O₆S]: 786,3015; gef.: 786,3016. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in diversen Lösungsmitteln konnte keine Analytik mittels ¹H-NMR Spektroskopie durchgeführt werden.

7-((4-(Dimethylamino)naphthalen-1-yl)ethynyl)-2-(5-((4-(dimethylamino)naphthalen-1-yl)ethynyl)-2-methoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (66)

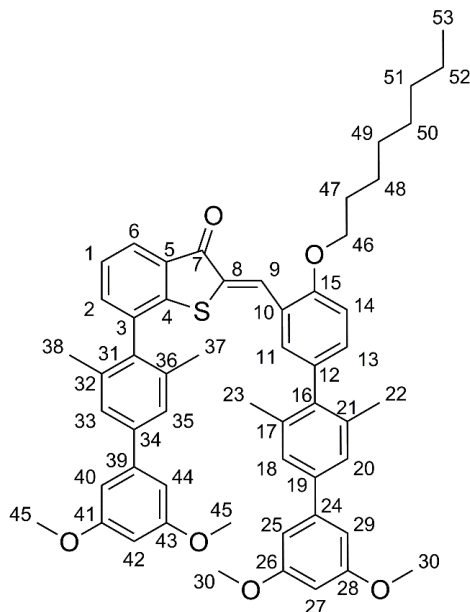


Generelle Methode C mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von **66** verwendet: HTI **74** (1,00 Äq., 50 mg, 0,12 mmol), 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylnaphthalen-1-amin (**89**) (2,4 Äq., 55 mg, 0,28 mmol), Pd(PPh₃)₄ (20 mol%, 27 mg, 0,02 mmol), CuI (10 mol%, 2 mg, 0,01 mmol), *i*PrNH₂ (1 mL), THF (2 mL).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) und **66** (45 mg, 0,07 mmol, 59%) wurde als roter Feststoff erhalten.

R_f = 0,18 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,54 (d, ³*J*(H,H)=8,3 Hz, 1H; H-C(28)), 8,41-8,37 (m, 2H; H-C(40), H-C(9)), 8,24-8,19 (m, 1H; H-C(38)), 8,17 (d, ³*J*(H,H)=2,0 Hz, 1H; H-C(11)), 8,02 (d, ³*J*(H,H)=8,5 Hz, 1H; H-C(25)), 7,90 (dd, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(6)), 7,84 (dd, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(2)), 7,47 (d, ³*J*(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(20)), 7,75-7,71 (m, 1H; H-C(13)), 7,57 (d, ³*J*(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(33)), 7,61-7,56 (m, 1H; H-C(27)), 7,43-7,40 (m, 2H; H-C(39), H-C(41)), 7,40 (t, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, 1H; H-C(1)), 7,06 (d, ³*J*(H,H)=8,6 Hz, 1H; H-C(14)), 7,00-6,96 (m, 2H; H-C(34), H-C(26)), 6,89 (d, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, 1H; H-C(21)), 4,01 (s, 3H; H₃-C(16)), 2,94 (s, 6H; 2xH₃-C(42)), 2,86 ppm (s, 6H; 2xH₃-C(29)); ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 188,8 (C(7)), 159,6 (C(15)), 153,1 (C(22)), 152,4 (C(35)), 149,5 (C(4)), 137,6 (C(2)), 135,7 (C(13)), 135,1 (C(37)), 134,8 (C(24)), 133,1 (C(11)), 131,9 (C(20)), 131,8 (C(8)), 131,6 (C(3) oder C(5)), 131,3 (C(33)), 128,8 (C(36)), 128,5 (C(23)), 128,3 (C(9)), 127,7 (C(27)), 127,1 (C(40)), 126,9 (C(28)), 126,3 (C(6), C(1)), 126,0 (C(39) oder C(41)), 125,1 (C(38)), 125,0 (C(25)), 124,3 (C(10) oder C(12)), 120,6 (C(3) oder C(5)), 117,0 (C(10) oder C(12)), 115,2 (C(32)), 113,9 (C(19)), 113,9 (C(34)), 113,7 (C(21)), 112,0 (C(14)), 96,1 (C(18)), 93,0 (C(17)), 89,3 (C(30)), 88,0 (C(31)), 56,6 (C(16)), 45,4 (C(42)), 45,2 ppm (C(29)); MS (70 eV): *m/z* (%): 654 (100) [*M*], 623 (10), 343 (10), 327 (30); HR-EI-MS ber. [C₄₄H₃₄N₂O₂S]: 654,2341; gef.: 654,2342.

7-(3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-((4-(heptyloxy)-3'',5''-dimethoxy-2',6'-dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-3-yl)methylene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (67)

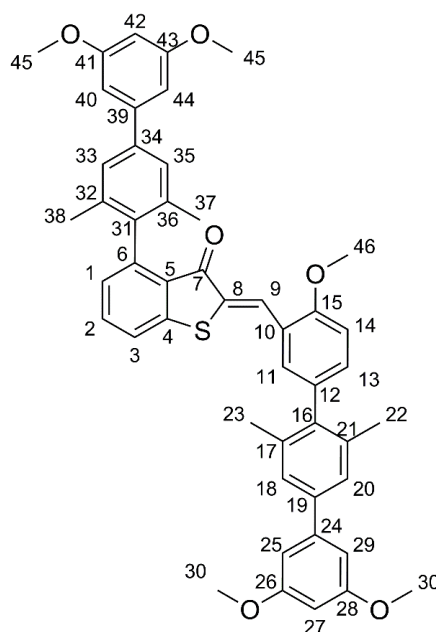


Unter Schutzgas wurden der HTI **75** (1,00 Äq., 162 mg, 0,31 mmol), die Borsäure **91** (4,00 Äq., 354 mg, 1,24 mmol), K₃PO₄ (6,00 Äq., 394 mg, 1,86 mmol), sowie der Ligand DavePhos (16 mol%, 6 mg, 0,05 mmol) in Toluol (1,27 mL), H₂O (1,27 mL) und Ethanol (424 µL) in einem ausgeheizten Schlenkkolben gelöst. Argon wurde zum Entgasen für 30 min durch die Reaktionsmischung geleitet, bevor Pd(OAc)₂ (8 mol%, 6 mg, 0,02 mmol) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 12h bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (50 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, iHex/EtOAc 8:2) und **67** (16 mg, 0,02 mmol, 6%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0,49 (SiO₂, iHex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,44 (s, 1H; H-C(9)), 7,95 (dd, ³*J*(H,H)=7,4 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,5 Hz, 1H; H-C(6)), 7,43 (t, ³*J*(H,H)=7,3 Hz, 1H; H-C(1)), 7,40-7,37 (m, 2H; H-C(2), H-C(11)), 7,36 (s, 2H; H-C(33), H-C(35)), 7,26 (s, 2H; H-C(18), H-C(20)), 7,15 (dd, ³*J*(H,H)=8,4 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,1 Hz, 1H; H-C(13)), 7,03 (d, ³*J*(H,H)=8,5 Hz, 1H; H-C(14)), 6,76 (d, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(40), H-C(44)), 6,70 (d, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(25), H-C(29)), 6,47-6,44 (m, 2H; H-C(27), H-C(42)), 4,12 (t, ³*J*(H,H)=6,6 Hz, 2H; H₂-C(46)), 3,83 (s, 6H; 2xH₃-C(30)), 3,81 (s, 6H; 2xH₃-C(45)), 2,07 (s, 6H; H₃-C(37), H₃-C(38)), 2,05 (s, 6H; H₃-C(22), H₃-C(23)), 1,99-1,86 (m, 2H; H₂-C(47)), 1,59-1,49 (m, 2H; H₂-C(48)), 1,47-1,36 (m, 4H; H₂-C(49), H₂-C(50)), 1,36-1,22 (m, 4H; H₂-C(51), H₂-C(52)), 0,97-0,84 ppm (m, 3H; H₃-C(53)); ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 189,2 (C(7)), 161,7 (C(41), C(43) oder C(26), C(28)), 161,7 (C(41), C(43) oder C(26), C(28)), 158,2 (C(15)), 146,8 (C(4)), 143,7 (C(39)), 143,6 (C(24)), 141,5 (C(34)), 140,6 (C(19)), 140,4 (C(16)), 137,5 (C(32)),

C(36)), 137,4 (C(17), C(21)), 137,3 (C(31) oder C(3), C(5), C(10), C(12), C(8)), 137,2 (C(31) oder C(3), C(5), C(10), C(12), C(8)), 136,2 (C(2)), 133,5 (C(13)), 133,3 (C(3) oder C(5), C(10), C(12), C(8)), 131,8 (C(3) oder C(5), C(10), C(12), C(8)), 131,7 (C(3) oder C(5), C(10), C(12), C(8)), 130,6 (C(11)), 129,1 (C(9)), 126,9 (C(33), C(35)), 126,7 (C(18), C(20)), 126,6 (C(3) oder C(5), C(10), C(12), C(8)), 125,9 (C(6)), 124,2 (C(3) oder C(5), C(10), C(12), C(8)), 112,7 (C(13)), 105,7 (C(25), C(29) oder C(40), C(44)), 105,7 (C(25), C(29) oder C(40), C(44)), 99,9 (C(27) oder C(42)), 99,7 (C(27) oder C(42)), 69,5 (C(46)), 55,9 (C(30) oder C(45)), 55,9 (C(30) oder C(45)), 32,4 (C(50) oder C(51)), 29,9 (C(47) oder C(49), C(50)), 29,9 (C(47) oder C(49), C(50)), 29,7 (C(47) oder C(49), C(50)), 26,7 (C(48)), 23,3 (C(51) oder C(52)), 21,3 (C(37), C(38)), 20,6 (C(22), C(23)), 14,5 ppm (C(53)); MS (70 eV): m/z (%): 847 (70), 846 (60) [M], 717 (70), 500 (10), 390 (20), 255 (40); HR-EI-MS ber. [$C_{55}H_{58}O_6S$]: 846,3954, gef.: 846,3930.

4-(3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-((3'',4,5''-trimethoxy-2',6'-dimethyl-[1,1':4,1''-terphenyl]-3-yl)methylene)benzo[b]thiophen-3(2H)-on (68)

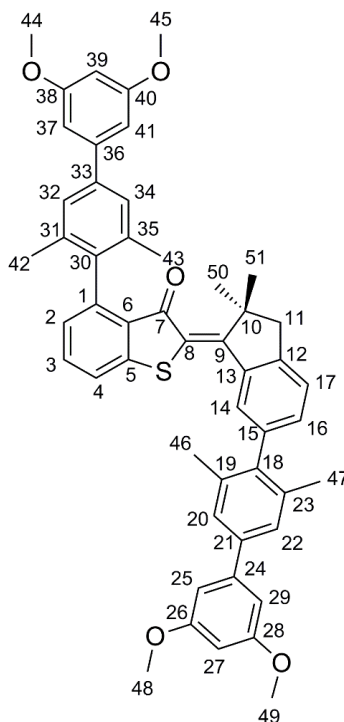


Unter Schutzgas wurden der HTI **80** (1,00 Äq., 44 mg, 0,10 mmol), die Borsäure **91** (4,00 Äq., 118 mg, 0,41 mmol), K_3PO_4 (6,00 Äq., 132 mg, 0,62 mmol), sowie der Ligand DavePhos (16 mol%, 7 mg, 16,52 nmol) in Toluol (1,00 mL), H_2O (1,00 mL) und Ethanol (335 μ L) in einem ausgeheizten Schlenkcolben gelöst. Argon wurde zum Entgasen für 30 min durch die Reaktionsmischung geleitet bevor $Pd(OAc)_2$ (8 mol%, 2 mg, 8,26 nmol) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 12h bei 94 °C gerührt. Anschließend wurde gesättigte NH_4Cl Lösung (30 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, iHex/EtOAc 8:2) und **68** (7 mg, 0,01 mmol, 10%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0,32 (SiO₂, iHex/EtOAc 8:2); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,35 (s, 1H; H-C(9)), 7,60-7,55 (m, 2H; H-C(2), H-C(11)), 7,46 (d, ³ J (H,H)=7,9 Hz, 1H; H-C(3)), 7,35 (s, 2H; H-C(18), H-C(20)), 7,33 (s, 2H; H-C(33), H-C(35)), 7,18 (dd, ³ J (H,H)=8,4 Hz, ⁴ J (H,H)=2,1 Hz, 1H; H-C(13)), 7,01 (d, ³ J (H,H)=7,3 Hz, 1H; H-C(1)), 6,98 (d, ³ J (H,H)=8,5 Hz, 1H; H-C(14)), 6,80 (dd, ⁴ J (H,H)=2,4, 1,2 Hz, 2H; H-C(25), H-C(29)), 6,78 (dd, ⁴ J (H,H)=2,3, 1,1 Hz, 2H; H-C(40), H-C(44)), 6,47 (td, ⁴ J (H,H)=2,3, 0,9 Hz, 1H; H-C(42)), 6,45 (td, ⁴ J (H,H)=2,3, 0,9 Hz, 1H; H-C(27)), 3,86 (s, 6H; 2xH₃-C(30) oder 2xH₃-C(45)), 3,85 (s, 6H; 2xH₃-C(30) oder 2xH₃-C(45)), 2,16 (s, 6H; H₃-C(22), H₃-C(23) oder H₃-C(37), H₃-C(38)), 2,00 ppm (s, 6H; H₃-C(22), H₃-C(23) oder H₃-C(37), H₃-C(38)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 187,9 (C(7)), 161,2 (C(41), C(43)), 161,1 (C(26), C(28)), 158,2 (C(15)), 147,5 (C(4)), 143,9 (C(39)), 143,6 (C(24)), 143,0 (C(6)), 140,5 (C(19)), 140,4 (C(16)), 140,3 (C(34)), 137,8 (C(31)), 137,2 (C(17), C(21) oder C(32), C(36)), 135,9 (C(17), C(21) oder C(32), C(36)), 134,9 (C(2)), 133,2 (C(10) oder C(12)), 132,7 (C(13)), 130,4 (C(11)), 130,2 (C(8)), 128,3 (C(9)), 127,8 (C(5)), 127,7 (C(1)), 126,5 (C(18), C(20)), 126,3 (C(33), C(35)), 123,9 (C(10) oder C(12)), 123,2 (C(3)), 111,3 (C(14)), 105,6 (C(25), C(29) oder C(40), C(44)), 105,6 (C(25), C(29) oder C(40), C(44)), 99,6 (C(27) oder C(42)), 99,5 (C(27) oder C(42)), 55,9 (C(46)), 55,7 (C(30) oder C(45)), 55,6 (C(30) oder C(45)), 21,4 (C(22), C(23) oder C(37), C(38)), 20,9 ppm (C(22), C(23) oder C(37), C(38)); MS (70 eV): m/z (%): 748 (20) [M], 717 (60), 552 (40), 521 (100), 477 (50), 376 (50); HR-EI-MS ber. [C₅₅H₅₈O₆S]: 748,2859; gef.: 748,2843.

4-(3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(6-(3',5'-dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,2-dimethyl-inden-1-ylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (69)



Z-Isomer

Ein ausgeheizter Schlenkkolben wurde mit 4-Bromo-2-(6-bromo-2,2-dimethyl-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**88**) (1,00 Äq., 100 mg, 0,22 mmol), 3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl-borsäure (**86**) (4,00 Äq., 254 mg, 0,88 mmol) und K₃PO₄ (6,00 Äq., 282 mg, 1,34 mmol) befüllt. Toluol (600 µL), Ethanol (600 µL) und H₂O (200 µL) wurden zugegeben und Schutzgas wurde zum Entgasen für 30 min durch das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wurde sSPhos Pd G2 (14,6 mg, 17,78 nmol, 8 mol%) zugegeben und für 18 h bei 80 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (20 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) und durch NP-HPLC (SiO₂, *n*-Heptan/*i*-Propanol 99:1) aufgereinigt und *Z*- und *E*-Isomere von **69** (110 mg, 64%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z/E-Isomerengemisch:

*R*_f = 0,61 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2); Smp.: 122 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2949w, 2836w, 2360w, 2337w, 1666m, 1593vs, 1563s, 1527m, 1456s, 1427m, 1387m, 1353m, 1297w, 1266m, 1229m, 1202s, 1173m, 1151vs, 1063s, 1054s, 1013w, 975w, 940w, 927w, 900w, 876w, 827m, 804m, 782m, 748w, 738w, 729w, 709w, 694w, 683w, 668w cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%): 773 (100) [*M*], 758 (15), 532 (15), 368 (30); HR-EI-

MS ber. [C₅₁H₄₈O₅S]: 772,3222, gef.: 772,3220; EA ber. (%) für C₅₁H₄₈O₅S: C 79,24, H 6,26, S 4,15, gef.: C 78,9, H 6,68, S 4,34.

Z-Isomer:

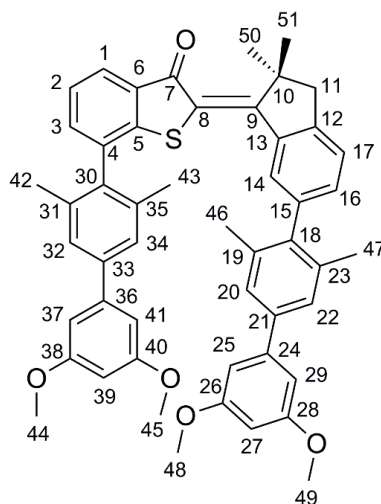
¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃) δ = 7,88 (d, ⁴J(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(14)), 7,51 (dd, ³J(H,H)=7,9, 7,2 Hz, 1H; C-H(3)), 7,38 (dd, ³J(H,H)=7,9 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(4)), 7,36 (s, 2H; H-C(20), H-C(22)), 7,34 (d, ³J(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(17)), 7,33 (s, 2H; H-C(32), H-C(34)), 7,19 (dd, ³J(H,H)=7,5 Hz, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(16)), 6,91 (dd, ³J(H,H)=7,2 Hz, ⁴J(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(2)), 6,83 (d, ⁴J(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(37), H-C(41)), 6,79 (d, ⁴J(H,H)=2,2 Hz, 2H; H-C(29), H-C(45)), 6,48 (t, ⁴J(H,H)=2,2 Hz, 1H; H-C(27)), 6,45 (t, ⁴J(H,H)=2,2 Hz, 1H; H-C(39)), 3,87 (s, 12H; H₃-C(44), H₃-C(45), H₃-C(48), H₃-C(49)), 3,06 (s, 2H; H-C(11)), 2,17 (s, 6H; H₃-C(46), H₃-C(47)), 2,00 (s, 6H; H₃-C(42), H₃-C(43)), 1,53 ppm (s, 6H; H₃-C(50), H₃-C(51)); ¹³C-NMR (201 MHz, CDCl₃) δ = 187,5 (C(7)), 162,2 (C(9)), 161,3 (C(26), C(28)), 161,2 (C(38), C(40)), 148,1 (C(12)), 145,7 (C(4) oder C(6)), 143,8 (C(36)), 143,6 (C(24)), 142,0 (C(4) oder C(6)), 141,1 (C(18)), 140,7 (C(8)), 140,4 (C(21)), 139,9 (C(13)), 139,7 (C(33)), 138,6 (C(30)), 137,0 (C(19), C(23)), 135,8 (C(31), C(35)), 133,8 (C(3)), 132,1 (C(16)), 129,1 (C(6)), 128,6 (C(14)), 127,6 (C(2)), 126,5 (C(20), C(22)), 126,2 (C(32), C(34)), 125,5 (C(15)), 122,5 (C(4)), 105,6 (C(37), C(41)), 105,6 (C(29), C(45)), 99,6 (C(27), C(39)), 55,7 (C(25), C(44), C(48), C(49)), 51,2 (C(18)), 48,9 (C(26)), 25,9 (C(50), C(51)), 21,4 (C(46), C(47)), 20,9 ppm (C(42), C(43)); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 268 (53.300), 329 (15.200), 347_{sh} (11.800), 452 nm (15.400 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

E-Isomer:

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,12 (d, ⁴J(H,H)=1,4 Hz, 1H; H-C(14)), 7,54 (t, ³J(H,H)=7,6 Hz, 1H; H-C(3)), 7,44 (dd, ³J(H,H)=7,9 Hz, ⁴J(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(4)), 7,22 (dd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=0,8 Hz, 1H; H-C(17)), 7,20 (d, ⁴J(H,H)=0,7 Hz, 2H; H-C(32), H-C(34)), 7,17 (d, ⁴J(H,H)=0,6 Hz, 2H; H-C(20), H-C(22)), 7,07 (dd, ³J(H,H)=7,7 Hz, ⁴J(H,H)=1,5 Hz, 1H; H-C(16)), 6,96 (dd, ³J(H,H)=7,3 Hz, ⁴J(H,H)=0,9 Hz, 1H; H-C(2)), 6,75 (d, ³J(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(37), H-C(41)), 6,70 (d, ³J(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(29), H-C(45)), 6,45 (t, ³J(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(27)), 6,43 (t, ³J(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(39)), 3,84 (s, 6H; H₃-C(48), H₃-C(49)), 3,75 (s, 6H; H₃-C(25), H₃-C(44)), 2,97 (s, 2H; H-C(11)), 2,02 (s, 6H; H₃-C(46), H₃-C(47)), 1,93 (s, 6H; H₃-C(42), H₃-C(43)), 1,51 ppm (s, 6H; H₃-C(50), H₃-C(51)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 186,7 (C(7)), 162,2 (C(9)), 161,2 (C(26), C(28) oder C(38), C(40)), 161,2 (C(26), C(28) oder C(38), C(40)), 146,5 (C(12)), 145,3 (C(5) oder C(1)), 144,1 (C(36)), 143,7 (C(24)), 142,6 (C(5) oder C(1)), 140,9 (C(18)), 140,1 (C(21) oder C(33)), 139,8 (C(21) oder C(33)), 138,1 (C(30)), 138,0 (C(13)), 137,8 (C(8) oder C(15)), 137,1 (C(19), C(23)), 135,9 (C(31), C(35)), 134,1 (C(3)), 133,0 (C(16)), 129,9 (C(14)), 129,1 (C(6)), 126,9 (C(2)), 126,4 (C(20), C(22)), 126,0 (C(32), C(34)), 125,8 (C(8) oder C(15)), 124,5 (C(17)), 122,5 (C(4)), 105,6 (C(37), C(41) oder C(29), C(45)), 105,5 (C(37), C(41) oder C(29), C(45)), 99,5 (C(27) oder C(39)), 99,4 (C(27) oder C(39)), 55,6 (C(25), C(44) oder C(48), C(49)), 55,5 (C(25), C(44) oder

C(48), C(49)), 49,5 (C(11)), 49,2 (C(10)), 26,7 (C(50), C(51)), 21,2 (C(46), C(47)), 21,0 ppm (C(42), C(43)); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 268 (55.500), 467 nm (8.200 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

7-(3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(6-(3',5'-dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-ylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (70)



Z-Isomer

Ein ausgeheizter Schlenkkolben wurde mit 7-Bromo-2-(6-bromo-2,2-dimethyl-inden-1-ylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**89**) (1,00 Äq., 20 mg, 0,04 mmol), (3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)borsäure (**86**) (4,00 Äq., 51 mg, 0,18 mmol) und K₃PO₄ (6,00 Äq., 57 mg, 0,26 mmol) befüllt. Toluol (120 µL), Ethanol (120 µL) und H₂O (40 µL) wurden zugegeben und Schutzgas wurde zum Entgasen für 30 min durch das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wurde sSPhos Pd G2 (2,90 mg, 0,35 nmol, 8 mol%) zugegeben und für 18 h bei 80 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (20 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1) und durch NP-HPLC (SiO₂, *n*-Heptan/*i*-Propanol 98,5:1,5) aufgereinigt und ein Gemisch aus Z- und E-Isomer von **70** (26 mg, 76%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

Z/E-Isomerengemisch:

R_f = 0,43 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2); Smp.: 129 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2991w, 2931w, 2836w, 1663m, 1594s, 1572m, 1457m, 1428m, 1407m, 1388m, 1355m, 1294w, 1267m, 1203s, 1178w, 1153vs, 1119w, 1099w, 1065s, 980w, 941w, 927w, 900w, 829m, 757m, 725w, 693w, 658w cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 773 (100) [*M*],

758 (15), 368 (15), 258 (35); HR-EI-MS ber. $[\text{C}_{51}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{S}]$: 772,3222, gef.: 772,3203; EA ber. (%) für $\text{C}_{51}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{S}$: C 79,24, H 6,26, S 4,15, gef.: C 79,46, H 6,55, S 3,81.

Z-Isomer:

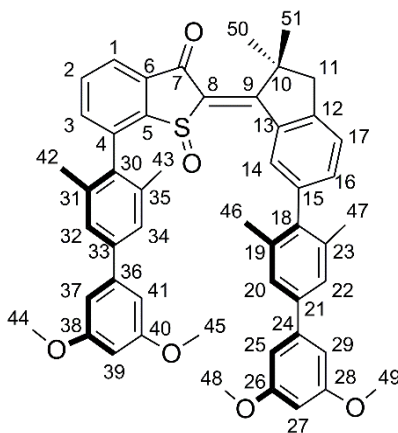
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7,87 (dd, $^3J(\text{H,H})=7,5$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,5$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,73 (dd, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, $^5J(\text{H,H})=0,6$ Hz, 1H; H-C(14)), 7,35 (t, $^3J(\text{H,H})=7,4$ Hz, 1H; H-C(2)), 7,33–7,29 (m, 4H; H-C(3), H-C(17), H-C(32), H-C(34)), 7,14 (dd, $^3J(\text{H,H})=7,6$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(16)), 7,24 (s, 2H; H-C(20), H-C(22)), 6,73 (d, $^4J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 2H; H-C(37), H-C(41)), 6,67 (d, $^4J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 2H; H-C(25), H-C(29)), 6,45 (t, $^4J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 1H; H-C(27)), 6,43 (t, $^3J(\text{H,H})=2,2$ Hz, 1H; H-C(39)), 3,82 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(48)$, $\text{H}_3\text{-C}(49)$), 3,76 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(44)$, $\text{H}_3\text{-C}(45)$), 3,11 (s, 2H; $\text{H}_2\text{-C}(11)$), 2,07 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(42)$, $\text{H}_3\text{-C}(43)$), 2,05 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(46)$, $\text{H}_3\text{-C}(47)$), 1,70 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(50)$, $\text{H}_3\text{-C}(51)$); ^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 188,5 (C(7)), 164,2 (C(9)), 161,2 (C(26), C(28), C(38), C(40)), 148,5 (C(12)), 145,2 (C(5)), 143,5 (C(36)), 143,4 (C(24)), 141,2 (C(33)), 140,7 (C(18)), 140,5 (C(13)), 140,4 (C(21)), 139,3 (C(15)), 137,1*, 137,1*, 136,8 (C(30)), 136,3*, 135,0 (C(3)), 133,0 (C(16)), 132,7*, 128,7 (C(14)), 126,8 (C(32), C(34)), 126,6 (C(20), C(22)), 125,8 (C(2)), 125,4 (C(1)), 125,3 (C(17)), 105,6 (C(25), C(29)), 105,6 (C(37), C(41)), 99,7 (C(27), C(39)), 55,7 (C(48), C(49)), 55,6 (C(44), C(45)), 51,4 (C(11)), 49,3 (C(10)), 25,9 (C(50), C(51)), 21,3 (C(46), C(47)), 20,7 ppm (C(42), C(43)); UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 266 (4.000), 334 (11.600), 457 nm (11.100 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

E-Isomer:

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 8,80 (d, $^4J(\text{H,H})=1,4$ Hz, 1H; H-C(14)), 7,86–7,81 (m, 1H; H-C(1)), 7,37 (s, 2H; H-C(32), H-C(34)), 7,32 (s, 2H; H-C(20), H-C(22)), 7,31–7,29 (m, 3H; H-C(2), H-C(3), H-C(17)), 7,17 (dd, $^3J(\text{H,H})=7,6$ Hz, $^4J(\text{H,H})=1,5$ Hz, 1H; H-C(16)), 6,81 (d, $^4J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 2H; H-C(37), H-C(41)), 6,77 (d, $^4J(\text{H,H})=2,4$ Hz, 2H; H-C(25), H-C(29)), 6,48 (t, $^4J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 1H; H-C(39)), 6,46 (t, $^4J(\text{H,H})=2,3$ Hz, 1H; H-C(27)), 3,87 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(44)$, $\text{H}_3\text{-C}(45)$), 3,86 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(48)$, $\text{H}_3\text{-C}(49)$), 3,01 (s, 2H; $\text{H}_2\text{-C}(11)$), 2,19 (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(46)$, $\text{H}_3\text{-C}(47)$), 2,11 ppm (s, 6H; $\text{H}_3\text{-C}(42)$, $\text{H}_3\text{-C}(43)$); ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 188,1 (C(7)), 163,4 (C(9)), 161,2 (C(26), C(28), C(38), C(40)), 146,9 (C(12)), 144,0*, 143,8*, 141,4*, 141,0 (C(33)), 140,9*, 140,0 (C(21)), 138,6*, 138,5*, 137,2*, 136,7*, 136,8*, 135,8*, 135,0 (C(3)), 132,7 (C(16)), 132,7*, 129,5 (C(14)), 127,4*, 126,6 (C(32), C(34)), 126,4 (C(20), C(22)), 125,6 (C(2)), 125,4 (C(1)), 124,8 (C(17)), 105,5 (C(37), C(41), C(25), C(29)), 99,6 (C(27)), 99,4 (C(39)), 55,6 (C(44), C(45), C(48), C(49)), 49,4 (C(11)), 49,2 (C(10)), 26,9 (C(50), C(51)), 21,2 (C(46), C(47)), 20,7 ppm (C(42), C(43)); UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 265 (42.600), 336 (12.700), 464 nm (7.900 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

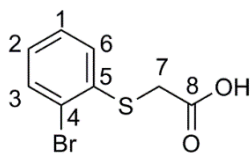
* Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden

7-(3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(6-(3',5'-dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on 1-oxid (71)



Die Pinzette **69** (1,00 Äq., 115 mg, 0,15 mmol) wurde in Essigsäure (580 µL) gelöst und NaBO₃·4 H₂O (1,10 Äq. 25 mg, 0,16 mmol) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 23 °C gerührt und anschließend wurde gesättigte NaHCO₃ (15 mL) Lösung langsam zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 85:15) aufgereinigt und **71** (39 mg, 33%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

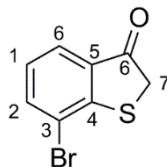
R_f = 0,49 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 7:3); ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,26 (d, ³*J*(H,H)=1,5 Hz, 1H; H-C(14)), 8,00 (dd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,2 Hz, 1H; H-C(1)), 7,81 (t, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, 1H; H-C(2)), 7,55 (dd, ³*J*(H,H)=7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,1 Hz, 1H; H-C(3)), 7,46-7,44 (m, 1H; H-C(17)), 7,44 (s, 1H; H-C(20), H-C(22), H-C(32) oder H-C(34)), 7,41 (s, 2H; H-C(20), H-C(22), H-C(32) oder H-C(34)), 7,35 (s, 1H; H-C(20), H-C(22), H-C(32) oder H-C(34)), 7,30 (dd, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,6 Hz, 1H; H-C(16)), 6,84 (d, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(37), H-C(41) oder H-C(25), H-C(29)), 6,80 (d, ⁴*J*(H,H)=2,2 Hz, 2H; H-C(37), H-C(41) oder H-C(25), H-C(29)), 6,50 (t, ³*J*(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(27) oder H-C(39)), 6,48 (t, ³*J*(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(27) oder H-C(39)), 3,87 (s, 6H; H₃-C(44), H₃-C(45) oder H₃-C(48), H₃-C(49)), 3,87 (s, 6H; H₃-C(44), H₃-C(45) oder H₃-C(48), H₃-C(49)), 3,28 (d, ³*J*(H,H)=15,4 Hz, 1H; H-C(11)), 2,94 (d, ³*J*(H,H)=15,4 Hz, 1H; H-C(11)), 2,30 (s, 3H; H₃-C(42), H₃-C(43), H₃-C(46) oder H₃-C(47)), 2,11 (s, 3H; H₃-C(42), H₃-C(43), H₃-C(46) oder H₃-C(47)), 2,10 (s, 3H; H₃-C(42), H₃-C(43), H₃-C(46) oder H₃-C(47)), 2,07 (s, 3H; H₃-C(42), H₃-C(43), H₃-C(46) oder H₃-C(47)), 1,84 (s, 3H; H₃-C(50) oder H₃-C(51)), 1,48 ppm (s, 3H; H₃-C(50) oder H₃-C(51)); MS (70 eV): *m/z* (%): 805 (<5) [*M*], 786 (< 10), 772 (20), 771 (20), 663 (40), 662 (100), 647 (70), 640 (20); HR-EL-MS ber. [C₅₂H₅₂O₆S]: 804,3485, gef. 804,3132.

2-(2-Bromophenyl)thioessigsäure (72)

Bromessigsäure (1,10 Äq., 2,64 g, 18,98 mmol) wurde in Aceton (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und K₂CO₃ (3,00 Äq., 7,15 g, 51,76 mmol) wurde zugegeben. Die zähflüssige Suspension wurde stark für 15 min bei 0°C gerührt und 2-Bromothiophenol (1,00 Äq., 2,00 mL, 17,25 mmol) wurde zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 min bei 0 °C und weitere 3 h bei 23°C gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit mit aq. HCl (2M) auf pH=2 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 400 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt **72** (4,22 g, 17,08 mmol, 100%) wurde als weißer Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung für darauf folgende Umsetzungen verwendet.

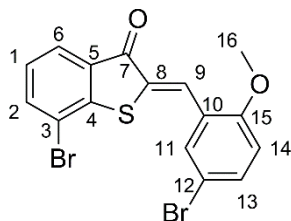
Smp. 101°C; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7,60 (dd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(3)), 7,37 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,3 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,3 Hz, 1H; H-C(1)), 7,30 (dd, ³*J*(H,H)=8,0 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,7 Hz, 1H; H-C(6)), 7,10 (ddd, ³*J*(H,H)=7,9, 7,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,6 Hz, 1H; H-C(2)), 3,89 ppm (s, 2H; H₂-C(7)); ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 170,1 (C(8)), 137,2 (C(5)), 132,6 (C(3)), 128,3 (C(1)), 126,8 (C(6)), 126,7 (C(2)), 120,8 (C(4)), 34,2 ppm (C(7)); IR: $\tilde{\nu}$ = 2988w, 2911w, 2688w, 2609w, 2577w, 2499w, 2359w, 1957w, 1917w, 1819w, 1699s, 1600m, 1569m, 1557m, 1449m, 1426vs, 1404m, 1384s, 1315s, 1260m, 1254m, 1230w, 1198vs, 1161m, 1120m, 1108m, 1039w, 1019s, 939w, 899s, 891vs, 851m, 809m, 749vs, 713s, 671m, 668m cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (%): 246 (60) [*M*], 203 (70) [C₇H₆BrS], 201 (70) [C₇H₆BrS], 167 (60) [C₈H₇O₂S], 122 (100), 120 (60), 108 (90); HR-EI-MS ber. [C₈H₇⁷⁹BrO₂S]: 245,9350, gef. 245,9347.

18.3.4 Synthesevorschriften von Vorstufen für molekulare Pinzetten

7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (73)

Zu 2-(2-Bromophenyl)thioessigsäure **71** (1,00 Äq., 500 mg, 2,02 mmol) wurde Thionylchlorid (9,00 Äq., 1,33 mL, 18,18 mmol) zugegeben und für 1 h bei 80 °C gerührt. Thionylchlorid wurde *in vacuo* bei 50 °C entfernt. Zu dem Säurechlorid wurde DCE (3,5 mL) hinzugefügt und auf 0 °C gekühlt. AlCl₃ (5,00 Äq., 1,35 g, 10,10 mmol) wurde portionsweise langsam hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C und für 2 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis/Wasser (150 mL) geschüttet und die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt **73** (456 mg, 1,99 mmol, 99%) wurde als rosa Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung für darauf folgende Umsetzungen verwendet.

¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃): δ = 7,78-7,64 (m, 2H; H-C(2), H-C(6)), 7,10 (t, ³J(H,H)=7,7 Hz, 1H, H-C(1)), 3,83 ppm (s, 2H; H-C(7)); MS (70 eV): *m/z* (%): 230 (80) [*M*], 228 (80), 201 (30), 199 (30), 149 (40), 121 (60).

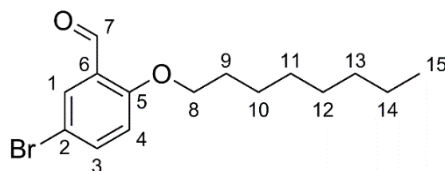
7-Bromo-2-(5-bromo-2-methoxybenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (74)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **74** verwendet: 2-Bromophenylthioessigsäure (1,34 Äq., 1,16 g, 4,67 mmol) Thionylchlorid (12,14 Äq., 3,10 mL, 42,50 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (6,75 Äq., 3,15 g, 23,62 mmol), DCE (8 mL), Benzol (8 mL), 5-Bromo-2-methoxybenzaldehyd (1,00 Äq., 753 mg, 3,50 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 96:4) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **74** (522 mg, 1,22 mmol, 35%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

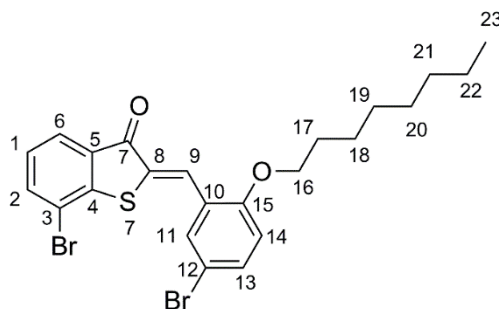
R_f = 0.64 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 92:8); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,30 (s, 1H; H-C(9)), 7,91-7,86 (m, 1H; H-C(6)), 7,85 (s, 1H; H-C(11)), 7,72 (dd, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,0 Hz, 1H; H-C(2)), 7,48 (dd, ³*J*(H,H)=8,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(13)), 7,22-7,17 (m, 1H; H-C(1)), 6,82 (d, ³*J*(H,H)=8,8 Hz, 1H; H-C(14)), 3,89 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 188,5 (C(7)), 158,4 (C(10)), 147,9 (C(4)), 138,0 (C(2)), 134,7 (C(13)), 133,0 (C(5)), 132,4 (C(13)), 131,7 (C(8)), 128,4 (C(9)), 127,2 (C(1)), 125,8 (C(6)), 125,4 (C(12)), 118,3 (C(3)), 113,4 (C(15)), 112,9 (C(14)), 56,2 (C(16)); MS (70 eV): *m/z* (%): 428 (10) [*M*], 426 (20) [*M*], 424 (10), 397 (50), 395 (100), 393 (50); HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₀⁷⁹Br₂O₂S]: 425,8748, gef. 425,8646; ber. [C₁₆H₁₀⁸¹Br₂O₂S]: 427,8727, gef. 427,8639.

5-Bromo-2-(octyloxy)benzaldehyd (**75**)^[348]



3-Bromosalicylaldehyd (1,00 Äq., 1,05 g, 5,20 mmol) wurde in DMSO (2,6 mL) gelöst. KOH (1,10 Äq., 321 mg, 5,72 mmol) und 1-Iodoctan (1,60 Äq., 1,50 mL, 8,30 mmol) wurden zugefügt. Das Gemisch wurde für 23 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde H₂O (10 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 94:6) aufgereinigt und **75** (1,64 g, 5,19 mmol, 99%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

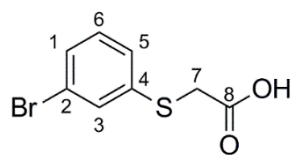
R_f = 0.9 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 10,35 (s, 1H; H-C(7)), 7,83 (dd, ⁴*J*(H,H)=2,6 Hz, 1H; H-C(1)), 7,53 (dd, ³*J*(H,H)=8,9 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,6 Hz, 1H; H-C(3)), 6,82 (d, ³*J*(H,H)=8,9 Hz, 1H; H-C(4)), 4,00 (t, ³*J*(H,H)=6,4 Hz, 2H; H₂-C(8)), 1,77 (q, ³*J*(H,H)=6,2 Hz, 2H; H₂-C(9)), 1,48-1,06 (m, 10H; H₂-C(10), H₂-C(11), H₂-C(12), H₂-C(13), H₂-C(14)), 0,99-0,60 ppm (m, 3H; H₃-C(15)); MS (70 eV): *m/z* (%): 314 (10) [*M*], 312 (10) [*M*], 202 (50), 200 (50); HR-EI-MS ber. [C₁₅H₂₁⁷⁹BrO₂]: 312,0725; gef.: 312,0721; ber. [C₁₅H₂₁⁸¹BrO₂]: 314,0704; gef.: 314,0756.

7-Bromo-2-(5-bromo-2-(octyloxy)benzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (76)

Methode B mit folgender Ansatzgröße wurde zur Herstellung von HTI **76** verwendet: 2-Bromophenylthioessigsäure (1,24 Äq., 1,08 g, 4,77 mmol) Thionylchlorid (11,32 Äq., 2,90 mL, 45,90 mmol), DMF (3 Tropfen), AlCl₃ (8,71 Äq., 4,08 g, 30,59 mmol), DCE (7 mL), Benzol (10 mL), 5-Bromo-2-(octyloxy)benzaldehyd **75** (1,00 Äq., 1,10 g, 3,50 mmol), Piperidin (1 Tropfen).

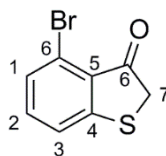
Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) und aus Heptan umkristallisiert. HTI **76** (895 mg, 1,71 mmol, 39%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0,64 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 92:8); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,32 (s, 1H; H-C(9)), 7,89 (dd, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,1 Hz, 1H; H-C(6)), 7,85 (d, ⁴*J*(H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(11)), 7,72 (dd, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,1 Hz, 1H; H-C(2)), 7,45 (dd, ³*J*(H,H)=8,8 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,4 Hz, 1H; H-C(13)), 7,20 (t, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, 1H; H-C(1)), 6,81 (d, ³*J*(H,H)=8,8 Hz, 1H; H-C(14)), 4,02 (t, ³*J*(H,H)=6,6 Hz, 2H; H₂-C(16)), 1,85 (q, ³*J*(H,H)=6,6 Hz, 2H; H₂-C(17)), 1,46 (q, ³*J*(H,H)=7,6 Hz, 2H; H₂-C(18)), 1,38-1,20 (m, 8H; H₂-C(19), H₂-C(20), H₂-C(21), H₂-C(22)), 0,86 ppm (t, ³*J*(H,H)=7,0 Hz, 3H; H₃-C(23)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 188,4 (C(7)), 158,0 (C(15)), 147,9 (C(4)), 137,9 (C(2)), 134,7 (C(13)), 133,0 (C(5)), 132,4 (C(11)), 131,6 (C(8)), 128,6 (C(9)), 127,1 (C(1)), 125,7 (C(6)), 125,6 (C(10)), 118,3 (C(3)), 113,9 (C(14)), 113,1 (C(12)), 69,4 (C(16)), 32,0 (C(19), C(20), C(21) oder C(22)), 29,5 (C(19), C(20), C(21) oder C(22)), 29,4 (C(19), C(20), C(21) oder C(22)), 29,2 (C(17)), 26,2 (C(18)), 22,9 (C(19), C(20), C(21) oder C(22)), 14,3 ppm (C(23)); MS (70 eV): *m/z* (%): 524 (10) [*M*], 522 (10) [*M*], 397 (30), 395 (70), 393 (30), 340 (10); HR-EI-MS ber. [C₂₃H₂₄⁸¹Br₂O₂S]: 525,9823, gef. 525,9858; ber. [C₂₃H₂₄⁷⁹Br₂O₂S]: 523,9843, gef.: 524,0037.

2-((3-Bromophenyl)thio)essigsäure (77)

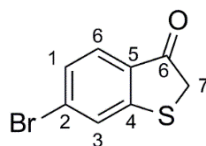
Bromessigsäure (1,10 Äq., 1,43 g, 10,30 mmol) wurde in Aceton (22 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und K_2CO_3 (3,00 Äq., 3,87 g, 28 mmol) wurde zugegeben. Die zähflüssige Suspension wurde für 15 min bei 0 °C stark gerührt und 3-Bromothiophenol (1,00 Äq., 1,10 mL, 9,35 mmol) wurde zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 min bei 0 °C und weitere 3 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit aq. HCl (2M) auf pH=2 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt **77** (2,28 g, 9,23 mmol, 99%) wurde als weißer Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung für darauf folgende Umsetzungen verwendet.

Smp. 86°C; 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ = 7,52 (t, $^4J(H,H)=1,9$ Hz, 1H; H-C(3)), 7,37 (dt, $^3J(H,H)=7,8$ Hz, $^4J(H,H)=1,5$ Hz, 1H; H-C(5)), 7,32 (dt, $^3J(H,H)=8,0$ Hz, $^4J(H,H)=1,3$ Hz, 1H; H-C(1)), 7,26 (t, $^3J(H,H)=7,8$ Hz, 1H; H-C(6)), 3,86 ppm (s, 2H, H-C((7))); ^{13}C -NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$) δ = 170,3 (C(8)), 138,8 (C(4)), 130,8 (C(6)), 129,3 (C(3)), 128,5 (C(5)), 126,4 (C(1)), 122,1 (C(2)), 34,6 ppm (C(7)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3055w, 2999w, 2955w, 2919m, 2718w, 2691w, 2583m, 2497w, 2362w, 2341w, 2218w, 2110w, 1954w, 1862w, 1826w, 1768w, 1698vs, 1566s, 1553s, 1501w, 1462m, 1424s, 1390s, 1307s, 1259m, 1200vs, 1169m, 1101w, 1085m, 1071m, 989w, 955w, 906s, 893vs, 878s, 815m, 774vs, 750vs, 677s, 666m cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 248 (90) [M], 246 (80) [M], 203 (80), 201 (80), 122 (100); HR-EI-MS ber. $[C_8H_7^{79}BrO_2S]$: 245,9350; gef.: 245,9344.

4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (78)

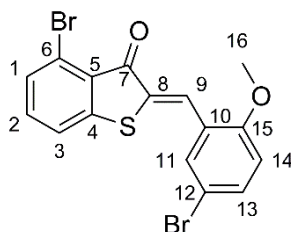
Zu 2-(3-Bromophenyl)thioessigsäure **77** (1,00 Äq., 1,50 g, 6,07 mmol) wurde Thionylchlorid (9,00 Äq., 3,93 mL, 54,18 mmol) zugegeben und für 1 h bei 80 °C gerührt. Thionylchlorid wurde *in vacuo* bei 50 °C entfernt. Zu dem entstandenen Säurechlorid wurde DCE (10 mL) hinzugefügt und auf 0 °C gekühlt. AlCl₃ (5,00 Äq., 4,09 g, 30,35 mmol) wurde portionsweise langsam hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C und für 2 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis/Wasser (150 mL) geschüttet und die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *n*-Pentan/Et₂O 95:5) aufgereinigt, wobei eine vollständige Trennung vom Nebenprodukt 6-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**79**) nicht möglich war. Das Isomerengemisch **78** und **79** (1,03 g, 4,49 mmol, 74%) wurde als rosa Feststoff erhalten.

R_f = 0,40 (SiO₂, *n*-Pentan/Et₂O 95:5); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 7,36–7,26 (m, 2H; H-C(1), H-C(2), H-C(3)), 3,82 ppm (s, 2H; H₂-C(7)); HR-EI-MS ber. [C₈H₅⁷⁹BrOS]: 227,9244; gef.: 227,9245.

6-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (79)

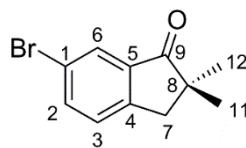
Produkt **79** wurde als Nebenprodukt der Synthese von 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) erhalten.

R_f = 0,29 (SiO₂, *n*Petnane/Et₂O 95:5); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 7,70–7,49 (m, 2H; H-C(1), H-C(6)), 7,47–7,17 (m, 1H; H-C(3)), 3,77 ppm (s, 2H; H₂-C(7)).

4-Bromo-2-(5-bromo-2-methoxybenzylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (80)

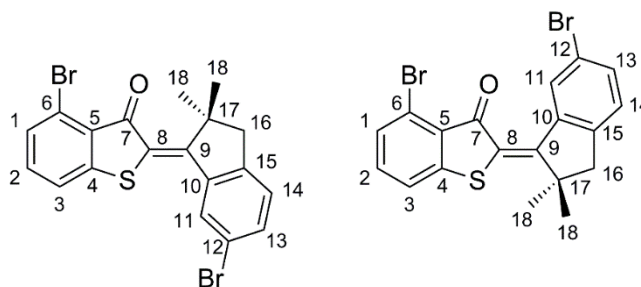
4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) (0,90 Äq., 136 mg, 0,63 mmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst. 5-Bromo-2-methoxybenzaldehyd (1,00 Äq., 150 mg, 0,70 mmol) und Piperidin (1 Tropfen) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 100 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf 23 °C abgekühlt war, wurde gesättigte NH₄Cl Lösung (50 mL) zugegeben und mit Ethylacetat (3 x 200 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 92:8) aufgereinigt. HTI **80** (133 mg, 0,31 mmol, 52%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0,48 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2); Smp. 235 °C; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 8,30 (s, 1H; H-C(9)), 7,80 (d, ³*J*(H,H) = 2,3 Hz, 1H; H-C(11)), 7,49-7,45 (m, 3H; H-C(1), H-C(3), H-C(13)), 7,38 (t, ³*J*(H,H) = 7,8 Hz, 1H; H-C(2)), 6,83 (d, ³*J*(H,H) = 8,8 Hz, 1H; H-C(14)), 3,90 ppm (s, 3H; H₃-C(16)); ¹³C-NMR(101 MHz, CDCl₃): δ = 186,3 (C(7)), 158,2 (C(15)), 149,2 (C(4)), 135,2 (C(2)), 134,3 (C(13)), 132,3 (C(11)), 131,4 (C(1) oder C(3)), 131,3 (C(8)), 127,6 (C(9)), 127,4 (C(5)), 125,6 (C(10)), 123,7 (C(6)), 123,2 (C(1) oder C(3)), 113,2 (C(12)), 112,9 (C(14)), 56,1 ppm (C(16)); MS (70 eV): *m/z* (%): 426 (10) [*M*], 424 (<10), 396 (60), 395 (100), 394 (50), 315 (10), 195 (10); HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₀⁷⁹Br₂O₂S]: 423,8768; gef.: 423,8751; ber. [C₁₆H₁₀⁸¹Br₂O₂S]: 425,8748; gef.: 425,8637.

6-Bromo-2,2-dimethyl-1-indanon (81**)**^[347]

Eine Suspension von Natriumhydrid (60 Gew.-% Dispersion in Mineralöl) (4,00 Äq., 255 mg, 6,39 mmol) und 1,2-Dimethoxyethan (4,6 mL) wurde auf 0 °C gekühlt. 6-Bromo-1-indanon (1,00 Äq., 337 mg, 1,60 mmol) wurde zugegeben und die Suspension wurde für 2 h bei 0 °C gerührt. Iodomethan (4,00 Äq., 400 µL, 6,39 mmol) wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C und 20 h bei 23 °C gerührt. H₂O (20 mL) wurde zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 85:15) aufgereinigt und ergab **81** (534 mg, 1,91 mmol, 50%) als weißen Feststoff.

R_f = 0,7 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 85:15); Smp. 45 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7,88 (d, ⁴ J (H,H) = 1,8 Hz, 1H; H-C(6)), 7,69 (dd, ³ J (H,H) = 8,1 Hz, ⁴ J (H,H) = 1,9 Hz, 1H; H-C(2)), 7,31 (d, ³ J (H,H) = 8,1 Hz, 1H; H-C(3)), 2,94 (s, 2H; H₂-C(7)), 1,24 ppm (s, 6H; H₃-C(10), H₃-C(11)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 210,0 (C(9)), 150,8 (C(4)), 137,7 (C(2)), 137,4 (C(5)), 128,4 (C(6)), 127,6 (C(2)), 121,7 (C(1)), 46,3 (C(8)), 42,6 (C(7)), 25,4 ppm (C(11), C(12)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3408w, 3084w, 3060w, 3030w, 2956m, 2923m, 2898w, 2360w, 1931w, 1782w, 1772w, 1710vs, 1640w, 1596m, 1538w, 1466s, 1435s, 1414s, 1380m, 1361m, 1338w, 1288m, 1254s, 1220m, 1189s, 1172vs, 1116s, 1094m, 1052m, 1002m, 912w, 887s, 863m, 818vs, 768s, 727s, 676w, 664w cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 238 (40) [*M*], 223 (70), 141 (40), 129 (20), 116 (90), 102 (10), 89 (40), 75 (10); HR-EI-MS ber. [C₁₁H₁₁⁷⁹BrO]: 237,9993; gef.: 237,9995; ber. [C₁₁H₁₁⁸¹BrO]: 239,9973; gef.: 239,9977.

4-Bromo-2-(6-bromo-2,2-dimethyl-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (82)

Z-Isomer

E-Isomer

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 4-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**78**) (1,00 Äq., 163 mg, 0,71 mmol) in trockenem THF (550 µL) unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0 °C gekühlt. BCl₃ (1M in CH₂Cl₂) (5,00 Äq., 3,56 mL, 3,56 mmol) wurde bei 0 °C tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde 6-Bromo-2,2-dimethyl-1-indenon (**81**) (1,00 Äq., 170 mg, 0,71 mmol) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 min bei 0 °C gerührt. H₂O (20 mL) wurde zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) aufgereinigt und ergab **82** als ein Gemisch von *Z*- und *E*-Isomeren (240 mg, 0,56 mmol, 75%) als gelben Feststoff.

Z/E-Isomerengemisch:

Smp.: 189 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 3322w, 3122w, 3053w, 3015w, 2953m, 2922m, 2852m, 2363w, 2336w, 1941w, 1926w, 1895w, 1772w, 1717w, 1700w, 1664vs, 1574vs, 1560s, 1514vs, 1458s, 1438vs, 1416m, 1405m, 1376m, 1307w, 1272m, 1231vs, 1198m, 1178s, 1159m, 1116m, 1096m, 1071s, 1045s, 1014m, 994m, 974s, 939m, 906m, 886w, 865m, 856m, 844w, 806m, 770vs, 724m, 702w, 678m, 655w cm⁻¹; EA ber. (%) für C₁₉H₁₄Br₂OS: C 50,69, H 3,13, S 7,12; gef.: C 50,80, H 3,24, S 7,15; MS (70 eV): *m/z* (%): 450 (10) [*M*], 448 (50), 435 (50), 433 (30), 371 (40), 369 (30), 356 (40), 354 (40), 341 (30), 339 (20), 245 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₉H₁₄⁸¹Br₂OS]: 449,9112; gef.: 449,9078; ber. [C₁₉H₁₄⁷⁹Br₂OS]: 447,9132, gef.: 447,9129.

Z-Isomer:

*R*_f = 0,46 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,19 (d, ⁴*J*(H,H)=1,7 Hz, 1H; H-C(11)), 7,49 (dd, ³*J*(H,H)=8,0 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,7 Hz, 1H), 7,45 (dd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1) oder H-C(3)), 7,41 (dd, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,0 Hz, 1H; H-C(1) oder H-C(3)), 7,33 (t, ³*J*(H,H)=7,7 Hz, 1H; H-C(2)), 7,17 (d, ³*J*(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(14)), 3,0 (s, 2H; H-C(16)), 1,62 ppm (s, 6H; H-C(18)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 185,6 (C(7)), 162,2 (C(9)), 148,6*, 147,7*,

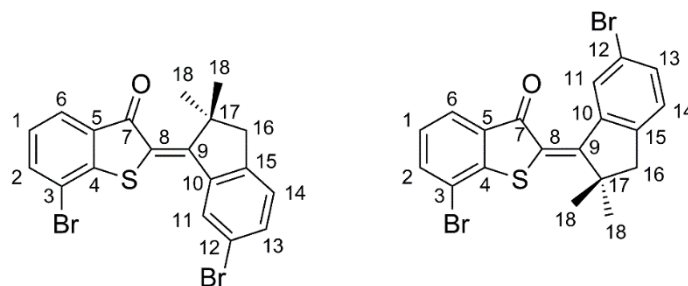
142,3 (C(12)), 134,6 (C(2)), 134,1 (C(13)), 131,1 (C(1) oder C(3)), 130,8 (C(11)), 127,9*, 126,9 (C(14)), 126,4*, 123,0*, 122,7 (C(1) oder C(3)), 121,0*, 51,1 (C(16)), 49,4 (C(17)), 25,6 ppm (C(18)).

E-Isomer:

$R_f = 0,32$ (*i*Hex/EtOAc 98:2); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) $\delta = 9,12$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 1,6$ Hz, 1H; H-C(11)), 7,46 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8,0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1,6$ Hz, 1H; H-C(13)), 7,43 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$, $^4J(\text{H,H}) = 1,0$, 1H; H-C(1 oder 3)), 7,37 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$, $^4J(\text{H,H}) = 1,0$, 1H; H-C(1 oder 3)), 7,32 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7,7$, 1H; H-C(2)), 7,14 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8,0$, 1H; H-C(14)), 2,91 (s, 2H; H-C(16)), 1,48 (s, 6H; H-C(18)); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) $\delta = 185,7$ (C(7)), 161,3 (C(9)), 147,2 (C(4) oder C(6)), 146,9 (C(15)), 139,9 (C(12)), 134,6 (C(2)), 134,5 (C(13)), 131,5 (C(11)), 130,8 (C(1) oder C(3)), 128, (C(5)), 127,5 (C(8)), 126,3 (C(14)), 123,4 (C(4) oder C(6)), 122,0 (C(1) oder C(3)), 120,3 (C(10)), 49,5 (C(17)), 48,9 (C(16)), 26,7 ppm (C(18)).

* Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden

7-Bromo-2-(6-bromo-2,2-dimethyl-inden-1-ylidene)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (83)



Z-Isomer

E-Isomer

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde 7-Bromobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**73**) (1,00 Äq., 313 mg, 1,37 mmol) in trockenem THF (550 μL) unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0 °C gekühlt. BCl_3 (1M in CH_2Cl_2) (5,00 Äq., 6,83 mL, 6,83 mmol) wurde bei 0 °C tropfenweise zugegeben, anschließend wurde 6-Bromo-2,2-dimethyl-1-indenon (**81**) (1,00 Äq., 327 mg, 1,37 mmol) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 min bei 0 °C gerührt. H_2O (20 mL) wurde zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und ergab **83** als ein Gemisch von *Z*- und *E*-Isomeren (353 mg, 57%) gelber, mikrokristalliner Feststoff.

Z/E-Isomerengemisch:

$R_f = 0,45$ (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1); Smp. 179 °C; IR: $\tilde{\nu} = 3309w, 3125w, 3059w, 3027w, 2983w, 2951w, 2920w, 2858w, 2364w, 2337w, 1927w, 1871w, 1815w, 1660vs, 1580s, 1566m, 1519s, 1503s, 1460s, 1452s, 1436s, 1409s, 1375m, 1366m, 1358m, 1306m, 1272m, 1260s, 1220m, 1200w, 1179m, 1167m, 1133m, 1105s, 1079m, 1070m, 1053w, 1037s, 996m, 982m, 953w, 940w, 924w, 900m, 867m, 849m, 814w, 798s, 746vs, 722s, 702w, 683w, 654m \text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (%): 450 (100) [*M*], 448 (40) [*M*], 435 (40), 371 (20), 354 (30), 341 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₉H₁₄⁷⁹Br₂O₁S]: 447,9132, gef.: 447,9141; ber. [C₁₉H₁₄⁸¹Br₂O₁S]: 449,9112, gef.: 449,9146.

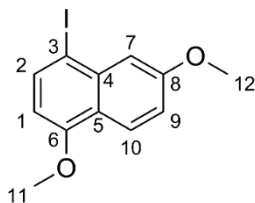
Z-Isomer:

¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃) $\delta = 8,31$ (d, ⁴*J*(H,H) = 1,7 Hz, 1H; H-C(11)), 7,83 (dd, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,1 Hz, 1H; H-C(6)), 7,72 (dd, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,1 Hz, 1H; H-C(2)), 7,54 (dd, ³*J*(H,H) = 8,0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,7 Hz, 1H; H-C(13)), 7,20 (t, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, 1H; H-C(1)), 7,20 (d, ³*J*(H,H) = 8,1 Hz 1H; H-C(14)), 7,16 (d, ³*J*(H,H) = 8,0 Hz, 1H; H-C(14)), 3,04 (s, 2H; H₂-C(16)), 1,63 ppm (s, 6H; 2xH₃-C(18)); ¹³C-NMR (201 MHz, CDCl₃) $\delta = 187,4$ (C(7)), 163,6 (C(9)), 148,8 (C(15)), 146,2 (C(4)), 142,0 (C(12)), 137,1 (C(2)), 134,4 (C(13)), 133,9 (C(5)), 131,0 (C(11)), 127,0 (C(8)), 126,9 oder 126,7* (C(1) oder C(14)), 126,3 (C(1) oder C(14)), 125,4 (C(6)), 121,1 (C(10)), 117,5 (C(3)), 51,0 (C(16)), 49,3 (C(17)), 25,4 ppm (C(18)).

E-Isomer:

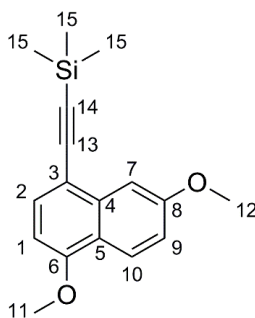
¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃) $\delta = 9,24$ (d, ⁴*J*(H,H) = 1,7 Hz, 1H; H-C(11)), 7,89 (dd, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,1 Hz, 1H; H-C(6)), 7,72 (dd, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,1 Hz, 1H; H-C(2)), 7,50 (dd, ³*J*(H,H) = 8,0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1,9 Hz, 1H; H-C(13)), 7,19 (t, ³*J*(H,H) = 7,7 Hz, 1H; H-C(1)), 7,16 (d, ³*J*(H,H) = 8,1 Hz 1H; H-C(14)), 7,16 (d, ³*J*(H,H) = 8,0 Hz, 1H; H-C(14)), 2,97 (s, 2H; H₂-C(16)), 1,57 ppm (s, 6H; 2xH₃-C(18)); ¹³C-NMR (201 MHz, CDCl₃) $\delta = 187,5$ (C(7)), 163,0 (C(9)), 147,2 (C(15)), 145,6 (C(4)), 139,9 (C(12)), 137,2 (C(2)), 134,7 (C(13)), 134,1 (C(5)), 131,7 (C(11)), 128,1 (C(8)), 126,7* (C(1) oder C(14)), 126,4* (C(1) oder C(14)), 125,7 (C(6)), 120,2 (C(10)), 117,3 (C(3)), 49,5 (C(17)), 49,0 (C(16)), 26,9 ppm (C(18)).

* Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden

4-Iodo-1,6-dimethoxynaphthalen (84)^[350]

1,6-Dimethoxynaphthalen (1,00 Äq., 100 mg, 0,53 mmol) wurde in Acetonitril (2,50 mL) gelöst und die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt. Trifluoressigsäure (1 Tropfen) sowie *N*-Iodosuccinimid (1,10 Äq., 132 mg, 0,58 mmol) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 0 °C gerührt. Acetonitril wurde entfernt und der Rückstand in Ethylacetat und Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5) aufgereinigt und **84** (106 mg, 0,34 mmol, 64%) wurde als gelbes Öl erhalten.

R_f = 0,27 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8,12 (d, ³*J*(H,H)=9,1 Hz, 1H; H-C(10)), 7,89 (d, ³*J*(H,H)=8,1 Hz, 1H; H-C(2)), 7,32 (d, ⁴*J*(H,H)=2,5 Hz, 1H; H-C(7)), 7,11 (dd, ³*J*(H,H)=9,2 Hz, ⁴*J*(H,H)=2,5 Hz, 1H; H-C(9)), 6,47 (d, ³*J*(H,H)=8,1 Hz, 1H; H-C(1)), 3,96 (s, 3H; H₃-C(11) oder H₃-C(12)), 3,95 ppm (s, 3H; H₃-C(11) oder H₃-C(12)); MS (70 eV): *m/z* (%): 341 (100) [*M*], 299 (10), 271 (30); HR-EI-MS ber. [C₁₂H₁₁IO₂]: 313,9804; gef.: 313,9788.

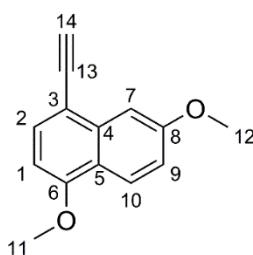
4-(2-Trimethylsilyl)ethynyl-1,6-dimethoxynaphthalen (85)

In einem mit Stickstoff gefüllten Schlenkkolben wurde 4-Iodo-1,6-dimethoxynaphthalen (**80**) (1,00 Äq., 513 mg, 1,63 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 mol%, 23 mg, 0,03 mmol), PPh₃ (4 mol%, 17 mg, 0,07 mmol) und CuI (4 mol%, 12 mg, 0,07 mmol) in Triethylamin (4 mL) gelöst. Durch die Lösung wurde für 30 min Schutzgas durchgeleitet und anschließend Trimethylsilylacetylen (1,50 Äq., 346 µL, 2,45 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde für 12 h bei 80 °C gerührt und anschließend gesättigte NH₄Cl Lösung (20 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo*

entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1) aufgereinigt und **85** (371 mg, 1,30 mmol, 80%) wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

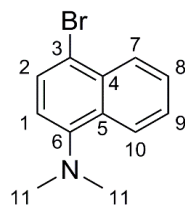
R_f = 0,23 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 8,45 (d, ³ J (H,H)=8,2 Hz, 1H; H-C(2)), 8,22 (d, ³ J (H,H)=9,2 Hz, 1H; H-C(10)), 7,31 (d, ⁴ J (H,H)=2,5 Hz, 1H; H-C(7)), 7,14 (dd, ³ J (H,H)=9,2 Hz, ⁴ J (H,H)=2,5 Hz, 1H; H-C(9)), 6,70 (d, ³ J (H,H)=8,3 Hz, 1H; H-C(1)), 4,02 (s, 3H; H₃-C(11) oder H₃-C(12)), 3,93 (s, 3H; H₃-C(11) oder H₃-C(12)), 0,31 ppm (s, 9H; 3xH₃-C(15)); MS (70 eV): m/z (%): 284 (100) [M], 263 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₇H₂₀O₂Si]: 284,1233; gef.: 284,1244.

4-Ethynyl-1,6-dimethoxynaphthalen (**86**)



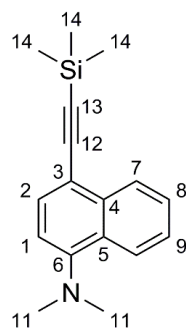
4-(2-Trimethylsilyl)ethynyl-1,6-dimethoxynaphthalen (**85**) (1,00 Äq., 400 mg, 1,41 mmol) wurde in Methanol (6 mL) gelöst und K₂CO₃ (2,00 Äq., 389 mg, 2,82 mmol) wurde zugegeben. Das Gemisch wurde für 12 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde H₂O (10 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) aufgereinigt und **86** (215 mg, 1,02 mmol, 72%) wurde als braunes Öl erhalten.

R_f = 0,42 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8,17 (d, ³ J (H,H)=9,2 Hz, 1H; H-C(9)), 7,64 (d, ³ J (H,H)=8,1 Hz, 1H; H-C(2)), 7,60 (d, ⁴ J (H,H)=2,6 Hz, 1H; H-C(7)), 7,15 (dd, ³ J (H,H)=9,2 Hz, ⁴ J (H,H)=2,6 Hz, 1H; H-C(9)), 6,64 (d, ³ J (H,H)=8,2 Hz, 1H; H-C(1)), 3,99 (s, 3H; H₃-C(11) oder H₃-C(12)), 3,96 (s, 3H; H₃-C(11) oder H₃-C(12)), 3,39 ppm (s, 1H; H-C(14)); MS (70 eV): m/z (%): 212 (100) [M], 169 (40), 126 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₄H₁₂O₂]: 212,0837; gef.: 212,0836.

4-Bromo-*N,N*-dimethylnaphthalen-1-amin (87)

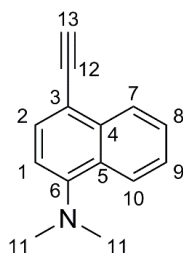
N,N-Dimethyl-1-naphtylamin (1,00 Äq., 0,96 mL, 5,84 mmol) wurde in trockenem Acetonitril (30 mL) gelöst und *N*-Bromsuccinimid (1,10 Äq., 1,14 g, 6,42 mmol) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei 23 °C gerührt. Acetonitril wurde entfernt und der Rückstand in Ethylacetat und Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99,5:0,5) aufgereinigt und **87** (1,45 g, 5,80 mmol, 98%) wurde als braunes Öl erhalten.

R_f = 0,30 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 99:1); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8,23 (dd, ³*J*(H,H)=8,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,6 Hz, 1H; H-C(7) oder H-C(10)), 8,19 (dd, ³*J*(H,H)=8,1 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,6 Hz, 1H; H-C(7) oder H-C(10)), 7,65 (d, ³*J*(H,H)=8,1 Hz, 1H; H-C(2)), 7,56 (ddd, ³*J*(H,H)=8,3, 6,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,6 Hz, 1H; H-C(8) oder H-C(9)), 7,51 (ddd, ³*J*(H,H)=8,2, 6,7 Hz, ⁴*J*(H,H)=1,6 Hz, 1H; H-C(8) oder H-C(9)), 6,91 (d, ³*J*(H,H)=8,0 Hz, 1H; H-C(1)), 2,86 ppm (s, 6H; 2xH₃-C(11)); MS (70 eV): *m/z* (%): 251 (70) [*M*], 249 (70) [*M*], 169 (40), 168 (40), 154 (50), 127 (20), 126 (20), 99 (40); HR-EI-MS ber. [C₁₂H₁₂⁷⁹BrN]: 249,0153; gef.: 249,0162; ber. [C₁₂H₁₂⁸¹BrN]: 251,0133; gef.: 251,0136.

***N,N*-Dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)naphthalen-1-amin (88)**^[351]

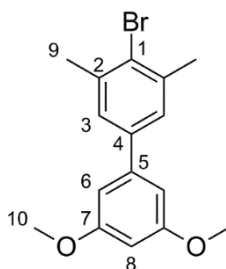
In einem mit Stickstoff gefüllten Schlenkkolben wurde 4-Bromo-*N,N*-dimethylnaphthalen-1-amin (**87**) (1,00 Äq., 725 mg, 2,90 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 mol%, 41 mg, 0,06 mmol), PPh₃ (4 mol%, 30 mg, 0,12 mmol) und CuI (4 mol%, 22 mg, 0,12 mmol) in Triethylamin (6 mL) gelöst. Durch die Lösung wurde für 30 min Schutzgas geleitet und anschließend Trimethylsilylacetylen (1,50 Äq., 0,62 mL, 4,35 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde für 12 h bei 80 °C gerührt und anschließend gesättigte NH₄Cl Lösung (30 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) aufgereinigt und **88** (0,67 g, 2,50 mmol, 86%) wurde als braunes Öl erhalten.

R_f = 0,62 (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8,36-8,27 (m, 1H; H-C(7) oder H-C(10)), 8,22-8,15 (m, 1H; H-C(7) oder H-C(10)), 7,60 (d, ³*J*(H,H)=7,8 Hz, 1H; H-C(2)), 7,57-7,51 (m, 1H; H-C(8) oder H-C(9)), 7,51-7,45 (m, 1H; H-C(8) oder H-C(9)), 6,94 (d, ³*J*(H,H)=7,9 Hz, 1H; H-C(1)), 2,89 (s, 6H; 2xH₃-C(11)), 0,31 ppm (s, 9H; 3xH₃-C(14)); MS (70 eV): *m/z* (%): 267 (100) [*M*], 252 (60), 223 (50); HR-EI-MS ber. [C₁₇H₂₁NSi]: 267,1443; gef.: 267,1440.

4-Ethynyl-*N,N*-dimethylnaphthalen-1-amin (89)^[351]

N,N-Dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)naphthalen-1-amin (**88**) (1,00 Äq., 0,67 g, 2,50 mmol) wurde in Methanol (10 mL) gelöst und K_2CO_3 (2,00 Äq., 0,70 g, 5,00 mmol) wurde zugegeben. Das Gemisch wurde für 12 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde H_2O (10 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 96:4) aufgereinigt und **89** (442 mg, 2,26 mmol, 91%) wurde als braunes Öl erhalten.

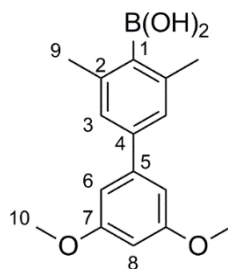
R_f = 0,36 (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 96:4); 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 8,37-8,29 (ddd, $^3J(H,H)$ =7,0 Hz, $^4J(H,H)$ =2,1 Hz, $^5J(H,H)$ =0,7 Hz, 1H; H-C(7) oder H-C(10)), 8,20 (ddd, $^3J(H,H)$ =7,0 Hz, $^4J(H,H)$ =2,1 Hz, $^5J(H,H)$ =0,7 Hz, 1H; H-C(7) oder H-C(10)), 7,64 (d, $^3J(H,H)$ =7,8 Hz, 1H; H-C(2)), 7,60-7,52 (m, 1H; H-C(8) oder H-C(9)), 7,52-7,44 (m, 1H; H-C(8) oder H-C(9)), 6,96 (d, $^3J(H,H)$ =7,8 Hz, 1H; H-C(1)), 3,39 (s, 1H; H-C(13)), 2,90 ppm (s, 6H; $2 \times H_3-C(11)$).

4-Bromo-3',5'-dimethoxy-3,5-dimethyl-1,1'-biphenyl (90)

Ein ausgeheizter Schlenkkolben wurde mit 1,4-Dibromo-2,5-xylen (1,00 Äq., 750 mg, 2,84 mmol), 3,5-Dimethoxyphenylborsäure (1,10 Äq., 569 mg, 3,13 mmol), und K_2CO_3 (3,00 Äq., 1,18 g, 8,52 mmol) befüllt. 1,2-Dimethoxyethan (11,25 mL) und H_2O (11,25 mL) wurden zugegeben und durch das Reaktionsgemisch wurde für 30 min Schutzgas geleitet. $Pd(PPh_3)_4$ (5 mol%, 164 mg, 0,14 mmol) wurde zugefügt und für 13 h bei 84 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 23 °C abgekühlt, gesättigte NH_4Cl Lösung (100 mL) zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , *i*Hex/EtOAc 9:1) aufgereinigt und ergab **86** (751 mg, 82%) als weißen Feststoff.

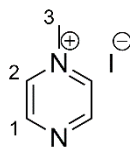
$R_f=0,32$ (SiO₂, iHex/EtOAc 99:1); Smp. 92 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,28 (m, 2H; H-C(3)), 6,66 (d, ⁴ J (H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(6)), 6,48 (t, ⁴ J (H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(8)), 3,83 (s, 6H; H₃-C(10)), 2,45 ppm (s, 6H; H₃-C(9)); ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 161,3 (C(7)), 142,8 (C(5)), 139,9 (C(4)), 138,8 (C(2)), 127,1 (C(3)), 105,5 (C(6)), 99,6 (C(8)), 55,7 (C(10)), 24,2 (C(9)), C(1) wegen Überlagerung nicht sichtbar; IR: $\tilde{\nu}$ = 2996w, 2966w, 2935w, 2843w, 2360w, 2335w, 2102w, 1653w, 1609s, 1588vs, 1573vs, 1453s, 1433s, 1406m, 1383m, 1378m, 1345vs, 1277s, 1246w, 1199vs, 1180m, 1159vs, 1064vs, 1055vs, 1031s, 1015s, 1000m, 991m, 943s, 883m, 849s, 838vs, 808s, 739w, 710w, 692s cm⁻¹; MS (70 eV): m/z (%): 322 (100) [M], 320 (100) [M], 212 (50), 183 (10), 165 (10), 153 (10), 152 (10); HR-EI-MS ber. [C₁₆H₁₇⁷⁹BrO₂]: 320,0412; gef.: 320,0405; ber [C₁₆H₁₇⁸¹BrO₂]: 322,0391; gef.: 322,0388; EA ber. (%) für C₁₆H₁₇BrO₂: C 59,83, H 5,33; gef.: C 59,82, H 5,31.

(3',5'-Dimethoxy-3,5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)borsäure (91)



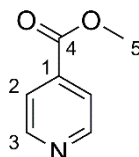
Eine Lösung aus 4-Bromo-3',5'-dimethoxy-3,5-dimethyl-1,1'-biphenyl (**86**) (1,00 Äq., 688 mg, 2,14 mmol) in trockenem THF (7 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf -78 °C gekühlt. *s*BuLi (1,4M in Cyclohexan) (1,15 Äq., 1,97 mL, 2,46 mmol) wurde tropfenweise zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei -78 °C gerührt, bevor Trimethylborat (1,20 Äq., 286 μ L, 2,57 mmol) zugetropft wurde. Die Lösung wurde für weitere 15 min bei -78 °C gerührt und anschließend wurde das Kühlbad entfernt und für weitere 30 min bei 23 °C gerührt. Aq. HCl (1M) (30 mL) wurde zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt **87** (88%) wurde als weißen Feststoffs erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Smp.: 169 °C; ¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 7,22 (s, 2H; H-C(3)), 6,78 (d, ³ J (H,H)=2,3 Hz, 2H; H-C(6)), 6,47 (t, ³ J (H,H)=2,2 Hz, 1H; H-C(8)), 3,84 (s, 6H; 2xH₃-C(10)), 2,42 ppm (s, 6H; 2xH₃-C(9)); ¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-*d*₆): δ = 162,2 (C(7)), 144,4 (C(5)), 141,2 (C(4)), 140,4 (C(2)), 138,9 (C(1)), 125,4 (C(3)), 105,8 (C(6)), 99,7 (C(8)), 55,7 (C(10)), 22,5 ppm (C(9)); IR: $\tilde{\nu}$ = 3220m, 3000w, 2940w, 2840w, 2361w, 2338w, 1700w, 1594vs, 1559m, 1456s, 1430s, 1387s, 1352vs, 1267m, 1203s, 1153vs, 1117w, 1064s, 992w, 939w, 925w, 882w, 832m, 755w, 732w, 694w cm⁻¹; HR-ESI-MS ber. [C₁₆H₁₈BO₄]⁻: 285,1304; gef.: 285,1305.

1-Methylpyraziniumiodid (92)^[356]

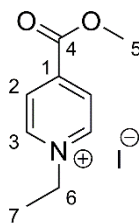
Pyrazin (1,00 Äq., 432 mg, 5,39 mmol) wurde in Ethanol (3,40 mL) gelöst. Methyljodid (10,0 Äq., 3,40 mL, 53,95 mmol) wurden bei 23 °C zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei 23 °C gerührt und das ausgefallene Produkt **92** anschließend abfiltriert und mit EtOH gewaschen. Verbindung **92** (181 mg, 0,82 mmol, 15%) wurde als roter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.46 (s, 2H; H-C(1)), 9.17 (s, 2H; H-C(2)), 4.68 ppm (s, 3H; H₃-C(3)).

Methylisonicotinat (93)^[392]

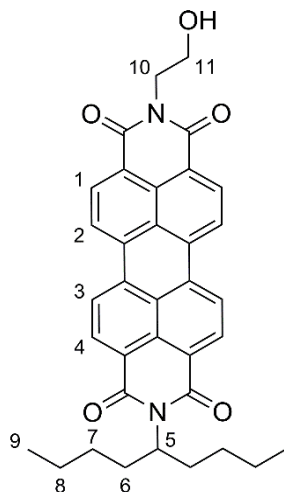
Isonicotinat (1,00 Äq., 1,00 g, 8,12 mmol) wurde in Methanol (16 mL) gelöst. Thionylchlorid (2,00 Äq., 1,18 mL, 16,25 mmol) wurde bei 0 °C zugetropft. Die Suspension wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und für weitere 6 h bei 50 °C. Überschüssiges Thionylchlorid wurde mit gesättigter NaHCO₃ Lösung entfernt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Das Rohprodukt **93** (1,08 g, 7,87 mmol, 97%) wurde als roter Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet.

$R_f=0,20$ (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 9:1); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 8.82-8.73 (m, 2H; H-C(3)), 7.87-7.79 (m, 2H; H-C(2)), 3.96 ppm (s, 3H; H₃-C(5)); MS (70 eV): *m/z* (%): 137 (100) [*M*], 106 (100), 78 (70); HR-EI-MS ber. [C₇H₇NO₂]: 137,0477, gef.: 137,0470.

1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridiniumiodid (94)^[393]

Zu Methylisonicotinat (**93**) (1,00 Äq., 1,08 g, 7,87 mmol) wurde Iodethan (12,00 Äq., 7,6 mL, 94,44 mmol) bei 0 °C zugefügt und für weitere 2 h bei 0 °C gerührt. Die Mischung wurde für 60 h bei 23 °C stehen gelassen und die ausgefallenen Kristalle anschließend abgesaugt und mit Ether gewaschen. Verbindung **94** (1,50 g, 5,12 mmol, 65%) wurde als orange Kristalle erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-*d*₆) δ = 8,85-8,74 (m, 2H; H-C(3)), 7,88-7,78 (m, 2H; H-C(2)), 5,09 (q, ³*J*(H,H)=7,3 Hz, 2H; H-C(6)), 4,06 (s, 3H; H₃-C(5)), 1,77 ppm (t, ³*J*(H,H)=7,3 Hz, 2H; H₃-C(7)); HR-ESI-MS ber. [C₉H₁₂NO₂⁺]: 166,0863, gef.: 166,0862.

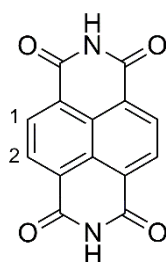
2-(2-Hydroxyethyl)-9-(nonan-5-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (95)^[357]

Imidazol (10,00 Äq., 782 mg, 11,50 mmol) wurde zu 9-(2-Hydroxyethyl)-1*H*-isochromeno-[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isoquinoline-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (1,00 Äq., 500 mg, 1,15 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf 150 °C erwärmt. 5-Aminononan (10,00 Äq., 2,09 mL, 11,50 mmol) wurde zugefügt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei 150 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde CHCl₃ (15 mL) und HCl (2M) (50 mL) zugegeben. Die Lösung wurde mit einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und Ethylacetat (5 x 250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 98:2) aufgereinigt und ergab **95** (58 mg, 0,10 mmol, 9%) als roten Feststoff.

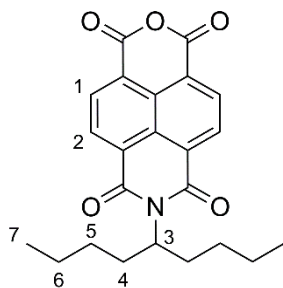
$R_f=0,62$ (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 95:5); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 8,80-8,44 (m, 8H; H-C(1), H-C(2), H-C(3), H-C(4)), 5,19 (s, 1H; HO-C(11)), 4,50 (t, ³*J*(H,H)=5,1 Hz, 2H; H₂-C(10)), 4,08-3,97 (m, 2H; H₂-C(11)), 3,69-3,61 (m, 1H; H-C(5)), 1,70-1,48 (m, 4H; H₂-C(6)), 1,43-1,27 (m, 8H, H₂-C(7), H₂-C(8)), 0,97-0,85 (m, 6H; H₃-C(9)); MS (70 eV): *m/z* (%): 560 (100) [*M*], 543 (20), 517 (10), 435 (70), 391 (100), 345 (10) 281 (10), 207 (20); HR-EI-MS ber. [C₃₅H₃₂N₂O₅]: 560,2311, gef.: 560,2306.

Naphthalentetracarbonsäurediimid (**96**) ^[394]



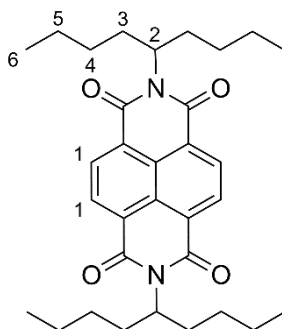
Naphthalentetracarbonsäureanhydrid (1,00 Äq., 120 mg, 0,45 mmol) wurde in NH₃ (26%) (6 mL) für 5 h bei 100 °C gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und ohne weiter Aufreinigung verwendet. **96** (1,08 g, 7,87 mmol, 97%) wurde als graugelber Feststoff erhalten.

$R_f=0,9$ (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 98:2); ¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 12,04 (*br. s*, 2H; NH), 8.60 (s, 4H; H-C(1), H-C(2)); MS (70 eV): *m/z* (%): 267 (20), 266 (100) [*M*], 222 (10), 178 (10), 128 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₄H₆N₂O₄]: 266,0328, gef.: 266,0317.

7-(Nonan-5-yl)-1*H*-isochromeno[6,5,4-*def*]isoquinoline-1,3,6,8(7*H*)-tetraon (97)^[395]

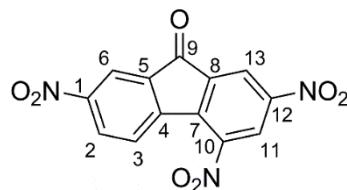
Naphthalentetracarbonsäureanhydrid (3,00 Äq., 500 mg, 1,86 mmol) wurde in DMF (2,9 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 45 min bei 180 °C gerührt. Anschließend wurde 5-Aminononan (1,00 Äq., 120 µL, 0,62 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 21 h bei 180 °C gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde Ethylacetat (100 mL) zugegeben und die organische Phase wurde mit H₂O (3 x 150 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex/EtOAc 8:2) aufgereinigt und ergab ein Gemisch aus **96** und **97** als rotbraunen Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 7,77 (d, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, 2H; H-C(1)), 7,65 (d, ³*J*(H,H)=7,5 Hz, 2H; H-C(2)), 5,24-5,01 (m, 1H; H-C(3)), 1,95-1,75 (m, 4H; H₂-C(4)), 1,50-1,32 (m, 8H; H₂-C(5), H₂-C(6)), 0,94-0,83 ppm (m, 6H; H₃-C(7)), MS (70 eV): *m/z* (%): 393 (20) [*M*], 336 (10), 269 (100), 250 (10), 207 (39).

2,7-Di(nonan-5-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (98)

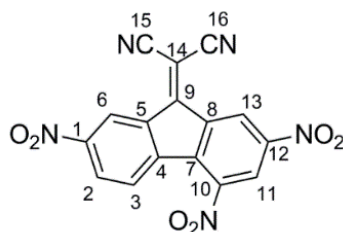
Das Produkt **98** wurde als Nebenprodukt der Synthese von **97** erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 8,65-8,50 (m, 4H; H-C(1)), 5,24-5,01 (m, 2H; H-C(2)), 1,95-1,75 (m, 8H; H₂-C(3)), 1,50-1,32 (m, 16H; H₂-C(4), H₂-C(5)), 0,94-0,83 ppm (m, 12H; H₃-C(6)); MS (70 eV): *m/z* (%): 518 (60) [*M*], 461 (10), 393 (100), 267 (30), 249 (30).

2,4,7-Trinitro-9H-fluoren-9-on (99)^[359]

9H-Fluoren-9-on (1,00 Äq., 2,08 g, 11,54 mmol) wurde portionsweise zu einem Gemisch aus H₂SO₄ (96%, 46 mL) und HNO₃ (63%, 46 mL) bei 0 °C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei 105 °C gerührt und anschließend auf Eis/Wasser (200 mL) geschüttet. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und säulenchromatographisch (SiO₂, iHex/EtOAc 85:15) aufgereinigt. **99** wurde als (340 mg, 1,89 mmol, 16%) als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0,32 (SiO₂, iHex/EtOAc 85:15); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9,01 (d, ⁴ J (H,H)= 2,1 Hz, 1H; H-C(11)), 8,81 (d, ³ J (H,H)=2,1 Hz, 1H; H-C(13)), 8,66 (dd, ⁴ J (H,H)=2,3 Hz, ⁵ J (H,H)=0,4 Hz, 1H; H-C(6)), 8,56 (dd, ³ J (H,H)=8,6 Hz, ⁴ J (H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(2)), 8,35 ppm (d, ³ J (H,H)=8,6 Hz, ⁵ J (H,H)=0,4 Hz, 1H; H-C(3)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 186,2 (C(9)), 150,5 (C(5)), 149,4 (C(12)), 145,3 (C(10)), 143,6 (C(4)), 139,7 (C(7)), 138,6 (C(8)), 136,5 (1), 131,0 (C(2)), 128,4 (C(3)), 126,1 (C(11)), 123,2 (C(13)), 120,4 ppm (C(6)); MS (70 eV): m/z (%): 315 (100) [M], 285 (10), 222 (20), 149 (20); HR-EI-MS ber. [C₁₃H₅N₃O₇]: 315,0127, gef.: 315,0121.

9-Dicyanomethylen)-2,4,7-trinitrofluorenon (100)^[360]

2,4,7-Trinitro-9H-fluoren-9-on (**99**) (1,00 Äq., 215 mg, 0,68 mmol) wurde in DMF (1,10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf 55 °C geheizt und Malononitril (2,20 Äq., 99 mg, 1,50 mmol) wurde portionsweise zugefügt. Die Lösung wurde für 2 h bei 55 °C gerührt und anschließend bei 4 °C auskristallisiert. Das Rohprodukt wurde abgefiltert, mit Ethanol gewaschen und in Acetonitril umkristallisiert. **100** (104 mg, 0,29 mmol, 42%) wurde in Form von braunen Kristallen erhalten.

R_f = 0,46 (SiO₂, iHex/EtOAc 8:2); Smp. 266 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9,67 (d, ⁴ J (H,H)=1,8 Hz, 1H; H-C(13)), 9,49 (d, ⁴ J (H,H)=2,3 Hz, 1H; H-C(6)), 8,93 (d, ⁴ J (H,H)=1,9 Hz, 1H; H-C(11)), 8,56 (dd, ³ J (H,H)=8,7 Hz, ⁴ J (H,H)=2,1 Hz, 1H; H-C(2)), 8,21 ppm (dd, ³ J (H,H)=8,7 Hz, ⁵ J (H,H)=0,6 Hz, 1H; H-C(3)); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 153,9 (C(9)), 150,2 (C(1)), 148,8 (C(12)), 145,7

(C(10)), 140,4 (C(4)), 138,7 (C(8)), 136,6 (C(5) oder C(7)), 136,5 (C(5) oder C(7)), 130,4 (C(2)), 127,8 (C(3)), 125,1 (C(11)), 124,4 (C(13)), 121,9 (C(6)), 111,8 (C(15) oder C(16)), 111,6 (C(15) oder C(16)), 83,6 ppm (C(14)); MS (70 eV): m/z (%): 363 (100) [M], 333(60) 315 (40), 303 (20), 287 (30), 260 (20), 241 (40), 213 (50) 188 (20); HR-EI-MS ber. [$C_{16}H_5N_5O_6$]: 363,0240, gef.: 363,0233; EA ber. (%) für $C_{16}H_5N_5O_6$: C 52,91, H 1,39, N 19,28, gef.: C 52,67, H 1,49, N 19,15.

19 Anhang

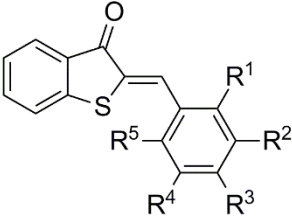
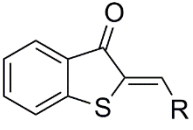
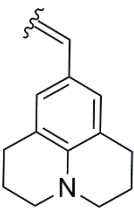
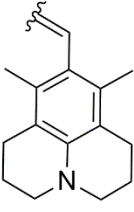
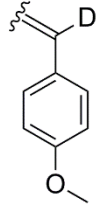
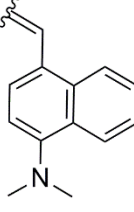
							
HTI	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵		
1	H	H	Br	H	H	HTI 8	
2	H	H	H	H	H		
3	H	H	Me	H	H		
4	H	H	SMe	H	H		
5	H	H	OMe	H	H		
6	H	H	NH ₂	H	H		
7	H	H	NMe ₂	H	H		
9	OMe	H	OMe	H	H		
10	SMe	H	SMe	H	H		
11	Me	H	NMe ₂	H	Me	HTI 12	
13	Me	H	Me	H	NMe ₂		
14	Me	H	Me	H	Me		
15	Me	Me	Me	Me	Me		
16	Me	H	OMe	H	Me		
17	OMe	H	OMe	H	OMe		
18	OMe	H	H	H	H		
19	OMe	H	H	H	OMe		
20	SMe	H	H	H	SMe		
21	NMe ₂	H	H	H	NMe ₂	HTI 30	
22	Me	H	Me	H	OMe		
23	Me	H	H	H	H		
24	Me	H	Me	H	H		
25	Me	H	Me	Me	H		
26	Me	H	H	H	Me		
27	H	H	NHBoc	H	H		
28	H	H	NMe ₃ ⁺ I ⁻	H	H		
29	H	H	NCS	H	H		
31	H	H	OH	H	H	HTI 33	
32	NMe ₂	H	H	H	H		
34	NO ₂	H	NMe ₂	H	H		
35	H	H	NO ₂	H	H		
36	NO ₂	H	NO ₂	H	H		

Abbildung 147: Nummerierung der hergestellten HTIs 1 – 36.

19.1 Übersicht Photophysikalische Eigenschaften der HTIs

Tabelle 53: Übersicht über alle Messdaten der synthetisierten HTIs. Werte in rot entsprechen den *E*-Isomeren. Zeitkonstanten, die mit einem * markiert wurden, können nicht eindeutige zugeordnet werden. *Sh.* deklariert eine Schulter im Absorptionsspektrum.

HTI	Lösungs- mittel	Absorptions- maximum (ϵ)	Fluoreszenz- maximum	$\phi_{Z/E}$ $\phi_{E/Z}$	ϕ_{H} / %	$\tau_{Z/E}$ $\tau_{E/Z}$	τ_{TICT} / ps	<i>E/Z</i> -Verhältnis <i>Z/E</i> -Verhältnis im PSS / %	$\Delta G_{E/Z}^*$ in Toluol / kcal mol ⁻¹
		λ_{max} / nm ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{max} / nm	/ %	/ %	/ ps	/ ps	/ %	/ kcal mol ⁻¹
Z-1	cHex					12			30,5
Z-1	CH ₂ Cl ₂	436 (14.400)	495	18		60		82 (30 min, 420 nm)	
<i>E</i> -1	CH ₂ Cl ₂	454 (8.200)		5		33		100 (25 min, 505 nm)	
Z-1	MeCN					106			
Z-2	CH ₂ Cl ₂	433 (12.600)	490	23		38		94 (60 min, 420 nm)	31,4
<i>E</i> -2	CH ₂ Cl ₂	457 (5.600)		5		23		100 (25 min, 505 nm)	
Z-2	Toluol	433 (10.300) 329,5 (13.000) 315,5 (15.500)							
<i>E</i> -2	Toluol	456,5 (6.900) 337 (12.700) 322 (15.100)							
Z-3	cHex					9,5			30,9
Z-3	CH ₂ Cl ₂	436 (15.600) 422 (9.300)	488	14		13		81 (60 min, 420 nm)	
<i>E</i> -3	CH ₂ Cl ₂	461 (9.900)		8		10		100 (30 min, 505 nm)	
Z-3	MeCN					19			
Z-4	CH ₂ Cl ₂	449 (22.800)	495	23		4,8		84 (30 min, 420 nm)	27,0
<i>E</i> -4	CH ₂ Cl ₂	459 (15.400)		9		6,7		90 (60 min, 490 nm), teilweise Zersetzung	
Z-5	cHex					4,9			26,4
Z-5	CH ₂ Cl ₂	442 (17.900)	485	17		3,6		83 (60 min, 420 nm)	
<i>E</i> -5	CH ₂ Cl ₂	467 (13.700)		10		4,5		100 (120 min, 515 nm)	
Z-5	MeCN					3,6			
Z-6	cHex					2,4			24,6
Z-6	CH ₂ Cl ₂	457 (28.100)	513	21		2,4		83 (60 min, 420 nm)	
<i>E</i> -6	CH ₂ Cl ₂	488 (23.600)		17		2,4		100 (120 min, 515 nm)	
Z-6	MeCN					4,2			
Z-6	Toluol							79 (70 min, 420 nm) 100 (40 min, 515 nm)	
Z-7	cHex	466 (40.300) 438 (27.300)	480	32±7	0,1 ±0,02	4,8		81 (30 min, 435 nm)* 2 mM Lösung	24,7
<i>E</i> -7	cHex	497 (34.300)						100 (25 min, 530 nm)* 2 mM Lösung	

HTI	Lösungs- mittel	Absorptions- maximum (ϵ)	Fluoreszenz- maximum	$\phi_{Z/E}$ $\phi_{E/Z}$	ϕ_{H} / %	$\tau_{Z/E}$ $\tau_{E/Z}$	τ_{TICT} / ps	E/Z -Verhältnis Z/E -Verhältnis im PSS / %	$\Delta G_{E/Z}^*$ in Toluol / kcal mol ⁻¹
		λ_{max} / nm ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{max} / nm	/ %	/ %	/ ps	/ ps	/ %	/ kcal mol ⁻¹
Z-7	CH ₂ Cl ₂	486 (44.500)	549	20±5	0,2 ±0,03	10,0		89 (60 min 405nm)	
E-7	CH ₂ Cl ₂	513 (35.500)		22		2,3		90 (45 min, 530 nm)	
Z-7	THF	477 (39.800)	529	29	0,1	12		77 (60 min, 435 nm)	
E-7	THF	509 (35.200)						100 (30 min, 565 nm)	
Z-7	DMSO	493 (41.900)	580	14±3	0,7±0,1	41		57 (90 min, 435 nm)	
E-7	DMSO	526 (34.900)						100 (35 min, 565 nm)	
Z-7	MeCN					17			
Z-8	cHex	486,5 (49.500) 456 (31.900)	500	50±10	0,1 ±0,01	12			21,4 (UV Vis)
E-8	cHex	518,5 (26.000) 487,5 (32.600)							
Z-8	CH ₂ Cl ₂	513 (44.000)	588	16±3	0,5 ±0,07	29			
E-8	CH ₂ Cl ₂	543 (36.000)		33		3			
Z-8	Toluol	500 (46.000)						81 (30 min, 490 nm)	
E-8	Toluol	532 (39.800)						zu schnelle Rück- isomerisierung	
Z-8	DMSO	522 (43.300)	609	7±1	1±0,2	63			
E-8	DMSO	542 (35.900)							
Z-9	CH ₂ Cl ₂	453 (22.700)	509	22		2,4		84 (30 min, 420 nm)	24,9
E-9	CH ₂ Cl ₂	467 (14.000)		21		1,4 (0,6)		100 (60 min, 505 nm)	
Z-10	CH ₂ Cl ₂	457 (18.600)	514	16		5,0		77 (90 min, 420 nm)	26,9
E-10	CH ₂ Cl ₂	466 (13.800)		15		2,7 (0,8)		79 (40 min, 490 nm), teilweise Zersetzung	
Z-11	cHex	452 (11.500) 435 (11.500)	497	56±12	2·10 ⁻² ±2·10 ⁻²	1,8		85 (45min, 420 nm)	22,8 (UV Vis)
E-11	cHex	496 (7.700) 465 (8.700)						100 (30 min, 565 nm)	
Z-11	CH ₂ Cl ₂	460 (26.300)	674	15±3	2·10 ⁻¹ ±2·10 ⁻¹	0,8	207	85 (30 min, 435nm)	
E-11	CH ₂ Cl ₂	482 (11.400)						96 (60 min, 565 nm)	
Z-11	THF	453 (12.700)	620	28±6	4·10 ⁻¹ ±4·10 ⁻¹	1,1	357	85 (45 min, 420 nm)	
E-11	THF	495 (10.500)						100 (30 min, 565 nm)	
Z-11	DMSO	470 (12.400)	595 749	1,8±0,4	2·10 ⁻² ±2·10 ⁻²	0,6	13	42 (150 min, 435 nm)	
E-11	DMSO	515 (11.200)						100 (50 min, 565 nm)	
Z-11	MeCN	454	765	1,2			13		
Z-11	DMF	465	542 580 739 (br)				22		

HTI	Lösungs- mittel	Absorptions- maximum (ϵ)	Fluoreszenz- maximum	ϕ_{ZE} $\phi_{E/Z}$	ϕ_H / %	τ_{ZE} $\tau_{E/Z}$	τ_{TICT} / ps	E/Z -Verhältnis Z/E -Verhältnis im PSS	$\Delta G_{E/Z}^*$ in Toluol / kcal mol ⁻¹
		λ_{\max} / nm ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{\max} / nm	/ %	/ %	/ ps	/ ps	/ %	
Z-11	Aceton	454	741				65		
Z-11	Et ₂ O		546				25		
Z-12	cHex	457,5 (10.200)	518	44±9	2·10 ⁻¹ ±2·10 ⁻¹	17		88 (60 min, 435 nm)	22,3 (UV Vis)
E-12	cHex	499 (7.900)						100 (100 min, 590 nm)	
Z-12	CH ₂ Cl ₂	482 (9.500)	775	0,3±0,1	6·10 ⁻³ ±6·10 ⁻³	0,4	26	22 (60 min, 435nm)	
E-12	CH ₂ Cl ₂	520 (7.700)						91 (45 min, 590 nm)	
Z-12	THF	470,5 (9.600)	722	2,5±0,5		0,3	250		
E-12	THF	515,5 (8.100)							
Z-12	DMSO	489,5 (9.300)	605 753	0,2±0,1	2·10 ⁻³ ±2·10 ⁻³		7,0	17 (60 min, 435nm)	
E-12	DMSO	520,5 (7.700)						94 (330 min, 590 nm)	
Z-13	cHex	430 (10.300) 419 (10.100)	513	30±7	3·10 ⁻² ±3·10 ⁻²	6,1	75*	92 (15 min, 420 nm)	28,6
E-13	cHex	451 (6.700) 435 (6.500)						29 (15 min, 505 nm)	
Z-13	CH ₂ Cl ₂	436 (15.100)	656	7,3±1,7	1·10 ⁻¹ ±1·10 ⁻¹	1,2	81	94 (60min, 420 nm)	
E-13	CH ₂ Cl ₂	457 (5.800)						6 (30 min, 515 nm)	
Z-13	THF	432 (10.800)	604	17±4	3·10 ⁻² ±3·10 ⁻²	2,8	75*	95 (30 min, 420 nm)	
E-13	THF	457 (6.000)						14 (25 min, 565 nm)	
Z-13	DMSO	437 (11.100)	721	1,5±0,4	3·10 ⁻² ±3·10 ⁻²	1,8	54	74 (150 min, 420 nm)	
E-13	DMSO	460 (5.800)						keine E/Z Photoisomerization möglich bei 515nm, 530 nm, 565 nm	
Z-13	Et ₂ O		558			2,7	21		
Z-13	DMF					1,4	70		
Z-14	cHex	419,5 (5.400) 408 (6.300) 314 (6.000)	457	43±9	7·10 ⁻³ ±1·10 ⁻³	4,0		90 (60 min, 405 nm)	33,0
E-14	cHex	427,5 (3.400) 413 (3.400) 337,5 (5.100) 323 (6.100)						79 (220 min, 505 nm)	
Z-14	CH ₂ Cl ₂	419,5 (5.900) 320 (5.800)	487	30±6	1·10 ⁻² ±3·10 ⁻³	5,7		85 (30 min, 405 nm)	
E-14	CH ₂ Cl ₂	425 (3.600) 322,5 (5.700)						94 (60 min, 505 nm)	

HTI	Lösungs- mittel	Absorptions- maximum (ϵ)	Fluoreszenz- maximum	$\phi_{Z/E}$ $\phi_{E/Z}$	ϕ_{H} / %	$\tau_{Z/E}$ $\tau_{E/Z}$	τ_{TICT} / ps	E/Z -Verhältnis Z/E -Verhältnis im PSS	$\Delta G_{E/Z}^*$ in Toluol / kcal mol ⁻¹
		λ_{max} / nm ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{max} / nm	/ %	/ %	/ ps	/ ps	/ %	
Z-14	DMSO	420,5 (5.900) 321,5 (5.900)	496	38±8	4·10 ⁻² ±5·10 ⁻³			80 (90 min, 405 nm)	
E-14	DMSO	429 (3.600) 324,5 (5.900)						97 (90 min, 505 nm)	
Z-15	cHex	419 (5.800) 408,5 (6.700) 338,5 (3.800) 321 (4.600)	453	39±8	1·10 ⁻² ±2·10 ⁻³			93 (45 min, 405 nm)	33,9 (<i>o</i> - Xylol)
E-15	cHex	427 (3.300) 411 (3.500) 329,5 (4.700)						100 (30 min, 470 nm)	
Z-15	CH ₂ Cl ₂	405,5 (5.600) 327,5 (4.000)	485	21±4	6·10 ⁻³ ±1·10 ⁻³	4,3		85 (45 min, 420 nm)	
E-15	CH ₂ Cl ₂	446,5 (3.400) 330 (4.400)						90 (120 min, 505 nm)	
Z-15	DMSO	421 (6.200) 328,5 (4.400)	492	38±8	3·10 ⁻² ±5·10 ⁻³			79 (120 min, 420 nm)	
E-15	DMSO	428 (3.700) 330,5 (4.200)						93 (120 min, 505 nm)	
Z-16	cHex	422 (6.500) 410 (7.300) 345 (5.300) 331 (5.100) 258 (28.100)	466	43±9	6·10 ⁻³ ±1·10 ⁻³			87 (45 min, 405 nm)	32,3
E-16	cHex	453 (3.500) 433 (4.300) 355,5 (5.700) 339,5 (5.700) 261,5 (26.800)						95 (60 min, 470 nm)	
Z-16	CH ₂ Cl ₂	423 (7.100) 339,5 (5.100) 259,5 (26.900)	490	42±8	8·10 ⁻³ ±1·10 ⁻³			76 (45 min, 420 nm)	
E-16	CH ₂ Cl ₂	434,5 (4.100) 342 (5.100) 263 (24.900)						97 (60 min, 505 nm)	
Z-16	DMSO	425 (7.200) 344,5 (4.900)	495	35±7	2·10 ⁻² ±2·10 ⁻³			73 (60 min, 420 nm)	
E-16	DMSO	451 (4.400) 343,5 (5.300)						97 (60 min, 505 nm)	

Anhang

HTI	Lösungs- mittel	Absorptions- maximum (ϵ)	Fluoreszenz- maximum	ϕ_{ZE} $\phi_{E/Z}$	ϕ_H / %	τ_{ZE} $\tau_{E/Z}$	τ_{TICT} / ps	E/Z -Verhältnis Z/E -Verhältnis im PSS	$\Delta G_{E/Z}^*$ in Toluol / kcal mol ⁻¹
		λ_{max} / nm ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{max} / nm	/ %	/ %	/ ps	/ ps	/ %	
Z-17	cHex	440 (13.200) 422 (10.700) 346,5 (13.700) 333,5 (11.800) 258,5 (15.200)	479	9±2	0,40 ± 0,06			77 (30 min, 435 nm) 2 mM Lösung	31,2
E-17	cHex	456,5 (6.800) 439,5 (6.900) 352,5 (8.600) 340 (8.500) 260 (18.700)						74 (30 min, 505 nm) 2 mM Lösung	
Z-17	CH ₂ Cl ₂	452,5 (16.800) 354,5 (15.300) 261 (15.900)	499	10±2	0,18 ± 0,03	28		78 (45 min, 450 nm)	
E-17	CH ₂ Cl ₂	462,5 (8.200) 354,4 (9.100) 262 (20.000)						64 (60 min, 530 nm)	
Z-17	DMSO	458 (16.100) 359 (13.300)	522	10±2	0,43 ± 0,06			73 (120 min, 450 nm)	
E-17	DMSO	462 (10.100) 358 (9.600)						56 (60 min, 515 nm)	
Z-18	CH ₂ Cl ₂	Z 443 (20.900) 422 (16.000) 349 (12.200)		22±4		4,8 1,7			25,7
E-18	CH ₂ Cl ₂	469 (5.900) 357 (4.800)							
Z-19	cHex		475		2,12 ± 0,32	286			31,9
Z-19	Et ₂ O					329			
Z-19	THF		494		1,32 ± 0,20	293			
Z-19	CH ₂ Cl ₂	442 (12.300) 338 (15.300)	518		0,67 ± 0,10	157		84 (435 nm, 30 min)	
E-19	CH ₂ Cl ₂	436 (6.200) 330 (11.100)						24 (515 nm, 30 min)	
Z-19	DMF					280			
Z-19	DMSO		520		1,51 ± 0,23	305			
Z-19	MeCN		514		0,55 ± 0,08	201			
Z-19	Toluol				2,67 ± 0,40			86 (420 nm, 30 min)	
Z-20	CH ₂ Cl ₂	426 (4.900) 358 (2.800)							-
E-20	CH ₂ Cl ₂	428 (3.500) 352 (2.400)							

HTI	Lösungs- mittel	Absorptions- maximum (ϵ)	Fluoreszenz- maximum	$\phi_{Z/E}$ $\phi_{E/Z}$	ϕ_H / %	$\tau_{Z/E}$ $\tau_{E/Z}$	τ_{TICT} / ps	E/Z -Verhältnis Z/E -Verhältnis im PSS	$\Delta G_{E/Z}^*$ in Toluol / kcal mol ⁻¹
		λ_{\max} / nm ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{\max} / nm	/ %	/ %	/ ps	/ ps	/ %	/ kcal mol ⁻¹
Z-21	CH ₂ Cl ₂	447 (11.900) 368 (4.300)						91 (420 nm, 60 min)	26,3
E-21	CH ₂ Cl ₂	445 (5.500) 363 (3.900)						19 (515 nm, 30 min)	
Z-23	CH ₂ Cl ₂	436 (14.000) 321 (18.700) 278 <i>sh.</i> (14.900) 255 (19.800)							-
E-23	CH ₂ Cl ₂	462 (5.400) 255 (31.300)							
Z-24	CH ₂ Cl ₂	440 (13.700) 420 <i>sh.</i> (10.800) 340 <i>sh.</i> (14.120) 330 (14.900)		15±2				88 (420 nm, 60 min)	32,0
E-24	CH ₂ Cl ₂	467 (6.000) 331 (10.700) 320 <i>sh.</i> (10.500)		6±1					
Z-25	CH ₂ Cl ₂	441 (19.300) 423 <i>sh.</i> (15.300) 335 (17.200)						87 (420 nm, 30 min)	-
E-25	CH ₂ Cl ₂	458 (6.600) 329 (11.400)						100 (490 nm, 30 min)	
Z-26	CH ₂ Cl ₂	418 (5.600) 408 <i>sh.</i> (5.300) 314 (5.300)						89 (405 nm, 60 min)	33,9 (<i>o</i> -Xylol)
E-26	CH ₂ Cl ₂	420 (3.800) 309 (6.300)						85 (505 nm, 120 min)	
Z-28	MeOH	431 (8.900) 425 (8.800) 304 (20.400) 297 (20.600)							
E-28	MeOH	452 (4.500) 295 (22.500)							
Z-33	CH ₂ Cl ₂	473 (23.500)							
E-33	CH ₂ Cl ₂	479 (17.700)							
Z-34	Toluol	466 (11.600) 380 (5.800)							
E-34	Toluol	468 (11.600) 380 (6.900)							
Z-35	Toluol	446 (11.900) 322 (19.700)	518		25±4			100 (435 nm, 30 min)	
E-35	Toluol	457 (6.400) 323 (21.200)							

Anhang

HTI	Lösungs- mittel	Absorptions- maximum (ϵ)	Fluoreszenz- maximum	$\phi_{Z/E}$ $\phi_{E/Z}$	ϕ_{H} / %	$\tau_{Z/E}$ $\tau_{E/Z}$	τ_{TICT}	E/Z -Verhältnis Z/E -Verhältnis im PSS	$\Delta G_{E/Z}^*$ in Toluol / kcal mol ⁻¹
		λ_{max} / nm ϵ / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{max} / nm	/ %	/ %	/ ps	/ ps	/ %	
Z-35	CHCl ₃				44±7				
Z-35	MeCN				48±7				

19.2 Kristallstrukturdaten

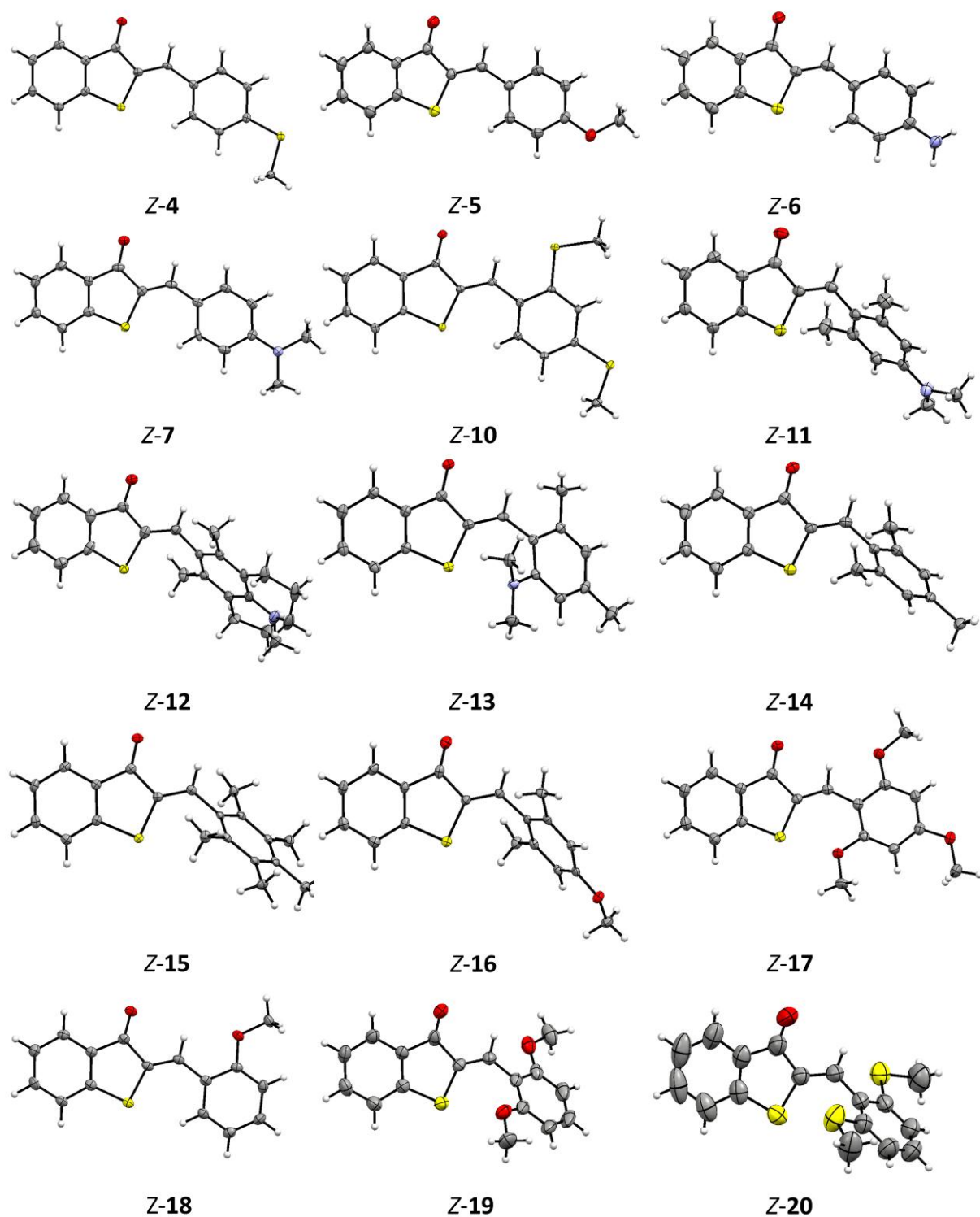


Abbildung 148: Kristallstrukturdaten einiger HTIs. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, N blau.

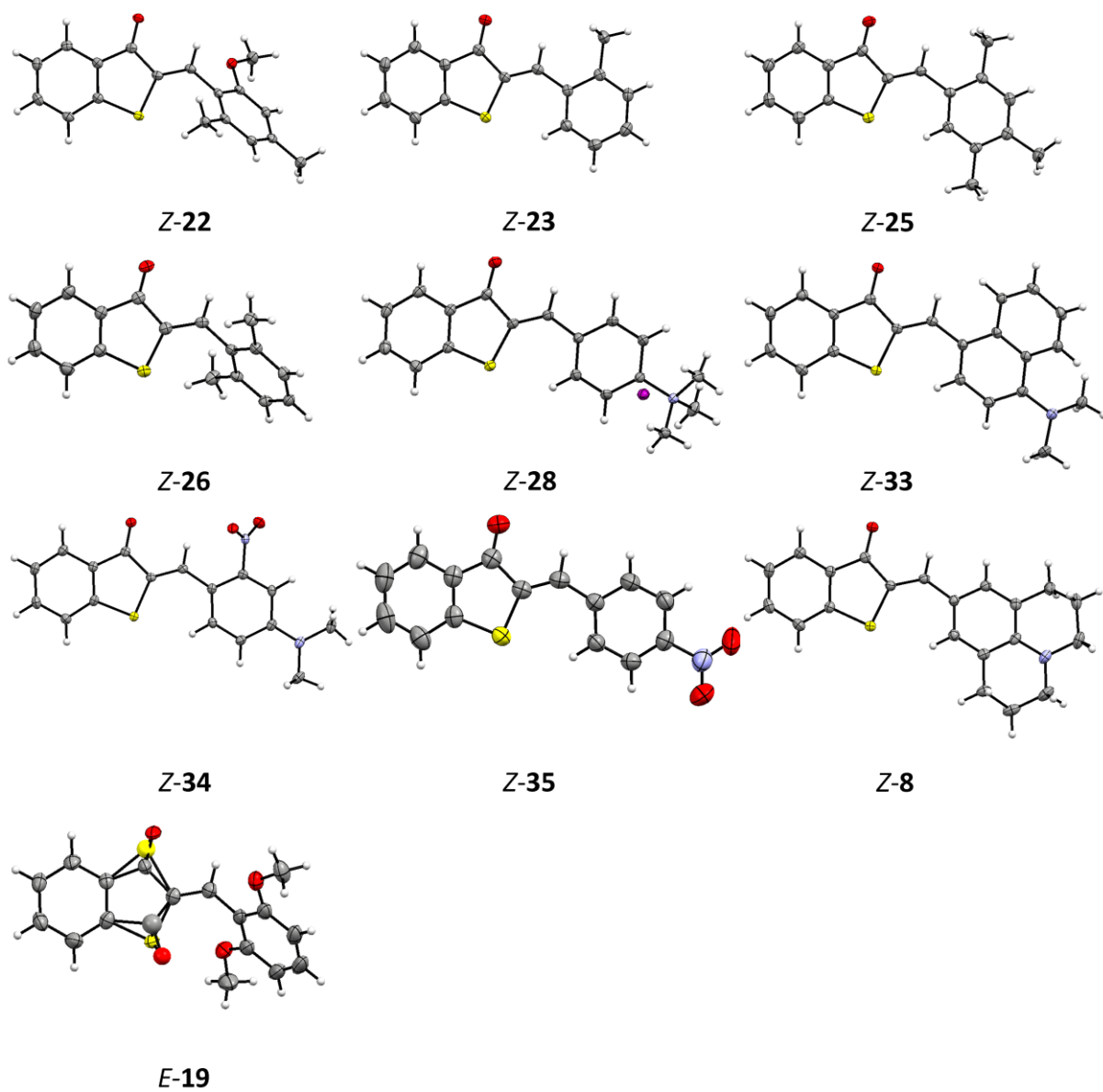


Abbildung 149: Kristallstrukturdaten einiger HTIs. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, N blau.

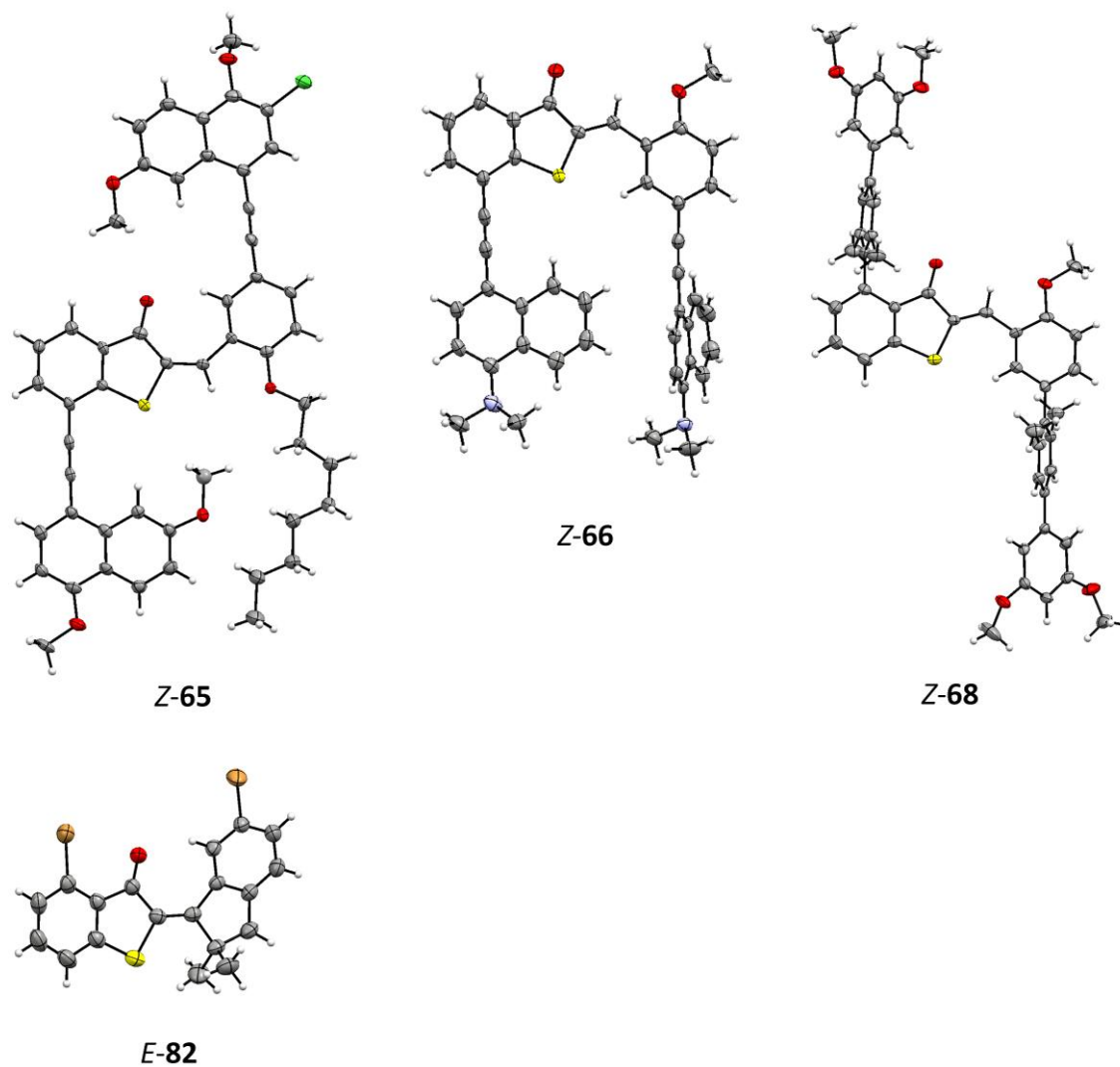


Abbildung 150: Kristallstrukturdaten der molekularen Pinzetten und Vorstufe *E-82*. Farbgebung der Atome: C grau, H weiß, O rot, S gelb, N blau.

Tabelle 54: Kristallstrukturdaten für HTI Z-4, Z-5 und Z-6.

	HTI Z-4	HTI Z-5	HTI Z-6
CCDC Code	CCDC 1004239	CCDC 1004240	CCDC 1004241
Summenformel	C ₁₆ H ₁₂ OS ₂	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S	C ₁₅ H ₁₁ NOS
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	284,398	268,331	253,320
Kristallmaße/mm	0,117 × 0,056 × 0,026	0,175 × 0,052 × 0,037	0,135 × 0,063 × 0,059
T/K	100(2)	173(2)	173(2)
Strahlungsart	'Mo K α	'Mo K α	'Mo K α
Diffraktometer	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Quest'
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1/c$	$P1bar$
$a/\text{\AA}$	3,9839(4)	13,467(2)	7,8009(7)
$b/\text{\AA}$	10,7587(9)	3,9015(6)	9,2165(8)
$c/\text{\AA}$	14,9735(13)	23,852(4)	17,1667(16)
$\alpha/^\circ$	90	90	81,984(3)
$\beta/^\circ$	95,569(3)	96,946(5)	85,292(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	74,161(2)
$V/\text{\AA}^3$	638,76(10)	1244,0(4)	1174,52(18)
Z	2	4	4
ber. Dichte/ g cm^{-3}	1,4787(2)	1,4327(5)	1,4326(2)
μ/mm^{-1}	0,403	0,254	0,260
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktor	0,7986–0,8621	0,9364–0,9691	0,9377–0,9705
Reichweite			
Gemessene Refls.	6936	22129	19381
R_{int}	0,0440	0,0995	0,0820
mittlere $\sigma(I)/I$	0,0613	0,0461	0,0680
θ Bereich	3,33–27,47	3,05–25,15	2,31–25,11
Beobachtete Refls.	2241	1547	2810
x, y (Gewichtsschema)	0,0343, 0	0,0362, 1,0622	0,0474, 0,3937
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	mixed
Flack Parameter	–0,06(7)		
Refls. in Verfeinerung	2648	2192	4136
Parameters	173	173	341
Beschränkungen	1	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0377	0,0459	0,0502
$R_w(F^2)$	0,0755	0,1083	0,1097
S	1,047	1,082	1,027
Verschiebung/Fehler _{max}	0,001	0,001	0,001
max. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	0,445	0,270	0,322
min. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	–0,259	–0,260	–0,357

Tabelle 55: Kristallstrukturdaten für HTI Z-7, Z-8 und Z-10.

	HTI Z-7	HTI Z-8	HTI Z-10
CCDC Code	CCDC 1487170	CCDC 1004243	CCDC 1004244
Summenformel	C ₁₇ H ₁₅ NOS	C ₂₁ H ₁₉ NOS	C ₁₇ H ₁₄ OS ₃
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	281,36	333,448	330,490
Kristallmaße/mm	0,100 × 0,060 × 0,040	0,179 × 0,139 × 0,102	0,212 × 0,083 × 0,021
T/K	100(2)	173(2)	100(2)
Strahlungsart	MoK α	'Mo K α	'Mo K α
Diffraktometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8Quest'	'Bruker D8Venture'
Kristallsystem	triclinic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	'P -1'	<i>P</i> 1bar	<i>P</i> 1bar
$a/\text{\AA}$	9,3079(8)	8,3674(5)	7,3327(2)
$b/\text{\AA}$	12,1781(12)	9,8875(6)	8,5562(3)
$c/\text{\AA}$	13,2465(13)	11,2435(7)	12,8973(4)
$\alpha/^\circ$	106,732(3)	70,5510(17)	99,5157(16)
$\beta/^\circ$	92,499(3)	70,2517(16)	90,1948(18)
$\gamma/^\circ$	108,633(3)	69,5954(17)	113,4422(17)
$V/\text{\AA}^3$	1347,3(2)	795,78(8)	730,03(4)
Z	4	2	2
ber. Dichte/ g cm^{-3}	1,387	1,39162(14)	1,50350(8)
μ/mm^{-1}	0,234	0,210	0,502
Absorptionskorrektur	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Transmissionsfaktor	0,8820–0,9580	0,9183–0,9705	0,9013–0,9281
Reichweite			
Gemessene Refls.	22718	14375	13497
R_{int}	0,0690	0,0462	0,0377
mittlere $\sigma(I)/I$	0,0552	0,0510	0,0363
θ Bereich	1,86–25,35	2,27–28,33	3,04–27,55
Beobachtete Refls.	3821	2945	2815
x, y (Gewichtsschema)	0,0396, 2,0820	0,0391, 0,4416	0,0439, 0,2562
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	constr
Refls. in Verfeinerung	4915	3812	3368
Parameters	365	217	192
Beschränkungen	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0575	0,0517	0,0333
$R_w(F^2)$	0,1287	0,1133	0,0837
S	1,075	1,116	1,047
Verschiebung/Fehler _{max}	0,001	0,001	0,001
max. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	0,551	0,375	0,656
min. Elektronendichte / e \AA^{-3}	-0,417	-0,463	-0,232

Tabelle 56: Kristallstrukturdaten für HTI Z-11, Z-12 und Z-13.

	HTI Z-11	HTI Z-12	HTI Z-13
CCDC Code	CCDC 1487172	CCDC 1496175	CCDC 1487171
Summenformel	C ₁₉ H ₁₉ INOS	C ₂₃ H ₂₃ INOS	C ₁₉ H ₁₉ INOS
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	309,41	361,48	309,426
Kristallmaße/mm	0,100 × 0,080 × 0,060	0,060 × 0,040 × 0,020	0,158 × 0,154 × 0,132
T/K	100(2)	100(2)	123(2)
Strahlungsart	MoK α	MoK α	'Mo K α
Diffraktometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture'
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	'P 1 21/c 1'	'P 1 21/c 1'	<i>P</i> 1bar
$a/\text{\AA}$	9,7376(3)	10,0156(4)	8,3310(4)
$b/\text{\AA}$	18,7170(6)	8,0639(3)	9,1106(4)
$c/\text{\AA}$	8,9622(3)	22,8556(9)	11,7677(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	78,4434(13)
$\beta/^\circ$	97,5790(10)	97,7210(10)	88,9037(13)
$\gamma/^\circ$	90	90	63,9928(11)
$V/\text{\AA}^3$	1619,17(9)	1829,19(12)	784,06(6)
Z	4	4	2
ber. Dichte/ g cm^{-3}	1,269	1,313	1,31067(10)
μ/mm^{-1}	0,201	0,189	0,208
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	Multi-Scan	Multi-scan
Transmissionsfaktor	0,9107–0,9593	0,9042–0,9705	0,9308–0,9585
Reichweite			
Gemessene Refls.	31456	20618	15549
R_{int}	0,0389	0,0426	0,0227
mittlere $\sigma(I)/I$	0,0223	0,0355	0,0171
θ Bereich	3,162–28,282	3,255–28,282	3,12–26,49
Beobachtete Refls.	3323	3647	2946
x, y (Gewichtsschema)	0,0403, 1,1324	0,0447, 0,8876	0,0414, 0,4589
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	constr
Refls. in Verfeinerung	3989	4536	3197
Parameters	203	320	203
Beschränkungen	0	54	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0401	0,0457	0,0335
$R_w(F^2)$	0,1090	0,1167	0,0880
S	1,059	1,068	1,051
Verschiebung/Fehler _{max}	0,001	0,001	0,001
max. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	0,469	0,292	0,362
min. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	–0,399	–0,217	–0,196

Tabelle 57: Kristallstrukturdaten für HTI Z-14, Z-15 und Z-16.

	HTI Z-14 CCDC 1531455	HTI Z-15 CCDC 1531456	HTI Z-16 CCDC 1531457
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ OS	C ₂₀ H ₂₀ OS	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ S
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	280,37	308,438	296,37
Kristallmaße/mm	0,100 × 0,090 × 0,090	0,196 × 0,081 × 0,053	0,070 × 0,050 × 0,020
T/K	100,(2)	100(2)	100,(2)
Strahlungsart	MoK α	'Mo K α	MoK α
Diffraktometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture'	'Bruker D8 Venture TXS'
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Raumgruppe	'P 1 21/n 1'	P21/n	'P 21 21 21'
$a/\text{\AA}$	13,5107(4)	8,6197(5)	6,2782(2)
$b/\text{\AA}$	8,4433(2)	13,3862(8)	11,0313(3)
$c/\text{\AA}$	13,5676(4)	13,6456(9)	20,7739(7)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	109,3110(10)	102,7456(19)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1460,64(7)	1535,70(16)	1438,73(8)
Z	4	4	4
ber. Dichte/ g cm^{-3}	1,275	1,33407(14)	1,368
μ/mm^{-1}	0,214	0,210	0,226
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	Multi-scan	Multi-Scan
Transmissionsfaktor	0,9064–0,9705	0,9024–0,9585	0,9069–0,9705
Reichweite			
Gemessene Refls.	23832	30363	17038
R_{int}	0,0468	0,0716	0,0453
mittlere $\sigma(I)/I$	0,0306	0,0354	0,0363
θ Bereich	3,182–27,485	3,04–26,39	3,390–28,272
Beobachtete Refls.	2623	2450	3304
x, y (Gewichtsschema)	0,0382, 1,1207	0,0429, 1,0685	0,0344, 0,8013
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	constr
Flack Parameter	-	-	0,00(3)
Refls. in Verfeinerung	3344	3126	3577
Parameters	184	204	193
Beschränkungen	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0404	0,0381	0,0370
$R_w(F^2)$	0,1070	0,0975	0,0906
S	1,066	1,042	1,073
Verschiebung/Fehler _{max}	0,001	0,001	0,001
max. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	0,333	0,311	0,369
min. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	-0,337	-0,235	-0,323

Tabelle 58: Kristallstrukturdaten für HTI Z-17, Z-18 und Z-19.

	HTI Z-17 CCDC 1531454	HTI Z-18	HTI Z-19
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ S	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	328,383	268,331	298,357
Kristallmaße/mm	0,198 × 0,159 × 0,123	0,224 × 0,049 × 0,011	0,263 × 0,138 × 0,030
T/K	200(2)	123(2)	200(2)
Strahlungsart	'Mo K α	'Mo K α	'Mo K α
Diffraktometer	'Bruker D8Quest'	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Quest'
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	C2/c	C2	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	21,8001(5)	24,869(3)	10,9395(4)
$b/\text{\AA}$	9,0461(2)	3,9038(5)	10,8530(4)
$c/\text{\AA}$	19,7453(5)	14,3505(19)	12,2944(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	128,9022(10)	117,976(4)	93,527(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3030,30(12)	1230,4(3)	1456,90(10)
Z	8	4	4
ber. Dichte/ g cm^{-3}	1,43960(6)	1,4486(4)	1,36026(9)
μ/mm^{-1}	0,232	0,256	0,229
Absorptionskorrektur	Multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktor Reichweite	0,7036–0,7456	0,8680–0,9143	0,8620–0,7778
Gemessene Refls.	29814	6038	16832
R_{int}	0,0437	0,0415	0,0507
mittlere $\sigma(I)/I$	0,0237	0,0525	0,0310
θ Bereich	2,40–27,59	3,21–25,11	2,51–25,40
Beobachtete Refls.	2825	1871	2029
x, y (Gewichtsschema)	0,0395, 3,0353	0,0460, 0,1317	0,0557, 1,2352
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	constr
Flack Parameter	-	−0,17(10)	-
Refls. in Verfeinerung	3500	2183	2673
Parameters	211	173	192
Beschränkungen	0	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0354	0,0376	0,0505
$R_w(F^2)$	0,0905	0,0884	0,1325
S	1,025	1,050	1,059
Verschiebung/Fehler _{max}	0,001	0,001	0,001
max. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	0,335	0,296	0,608
min. Elektronendichte / e \AA^{-3}	−0,186	−0,225	−0,370

Tabelle 59: Kristallstrukturdaten für HTI *E-19*, *Z-20* und *Z-23*.

	HTI <i>E-19</i>	HTI <i>Z-20</i>	HTI <i>Z-23</i>
Summenformel	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ S	C ₁₇ H ₁₄ OS ₃	C ₁₆ H ₁₂ OS
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	298,357	330,490	252,332
Kristallmaße/mm	$0,351 \times 0,213 \times 0,157$	$0,149 \times 0,090 \times 0,089$	$0,169 \times 0,055 \times 0,040$
T/K	100(2)	292(2)	173(2)
Strahlungsart	MoK α	'Mo K α	'Mo K α
Diffraktometer	'Oxford XCalibur'	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P1bar$
$a/\text{\AA}$	11,0578(10)	11,9478(10)	6,9040(7)
$b/\text{\AA}$	10,7673(7)	11,5193(11)	7,7232(8)
$c/\text{\AA}$	12,2179(9)	11,6611(10)	11,8599(13)
$\alpha/^\circ$	90	90	84,671(3)
$\beta/^\circ$	93,234(7)	96,209(4)	79,159(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	76,925(3)
$V/\text{\AA}^3$	1452,4(2)	1595,5(2)	604,16(11)
Z	4	4	2
ber. Dichte/ g cm^{-3}	1,36448(19)	1,37587(17)	1,3871(3)
μ/mm^{-1}	0,230	0,459	0,250
Absorptionskorrektur	'multi-scan'	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktor	0,94583–1,00000	0,8581–0,9010	0,9469–0,9705
Reichweite			
Gemessene Refls.	5194	18470	10552
R_{int}	0,0405	0,0307	0,0458
mittlere $\sigma(I)/I$	0,0683	0,0227	0,0407
θ Bereich	4,21–26,37	2,92–25,04	3,15–26,49
Beobachtete Refls.	2074	2047	2034
x, y (Gewichtsschema)	0,0363, 0	0,0471, 1,3177	0,0527, 0,1851
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	constr
Refls. in Verfeinerung	2935	2833	2455
Parameters	205	192	164
Beschränkungen	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0505	0,0471	0,0390
$R_w(F^2)$	0,1167	0,1347	0,1009
S	1,058	1,079	1,029
Verschiebung/Fehler _{max}	0,001	0,001	0,001
max. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	0,246	0,395	0,324
min. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	–0,250	–0,405	–0,247

Tabelle 60: Kristallstrukturdaten für HTI Z-25, Z-26 und Z-28.

	HTI Z-25	HTI Z-26	HTI Z-28
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ OS	C ₁₇ H ₁₄ OS	C ₁₈ H ₁₈ INOS
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	280,385	266.358	423.29
Kristallmaße/mm	0,200 × 0,139 × 0,066	0.136 × 0.101 × 0.021	0.100 × 0.070 × 0.030
T/K	173(2)	100(2)	153.(2)
Strahlungsart	'Mo K α	'Mo K α	MoK α
Diffraktometer	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8 Venture TXS'
Kristallsystem	triclinic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	$P1$ bar	$P2_1/c$	'P -1'
$a/\text{\AA}$	8,1064(6)	13.0409(11)	6.1155(4)
$b/\text{\AA}$	8,4982(5)	8.3053(8)	7.5265(5)
$c/\text{\AA}$	10,1774(7)	13.5544(11)	18.4801(12)
$\alpha/^\circ$	86,758(2)	90	85.583(2)
$\beta/^\circ$	83,668(2)	111.541(2)	84.569(2)
$\gamma/^\circ$	88,8636(19)	90	87.945(2)
$V/\text{\AA}^3$	695,66(8)	1365.5(2)	843.92(10)
Z	2	4	2
ber. Dichte/g cm ⁻³	1,33858(15)	1.29566(19)	1.666
μ/mm^{-1}	0,225	0.225	2.022
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	Multi-Scan
Transmissionsfaktor	0,7283–0,9705	0.8946–0.9579	0.6855–0.7461
Reichweite			
Gemessene Refls.	12237	11974	19726
R_{int}	0,0593	0.0652	0.0285
mittlere $\sigma(I)/I$	0,0505	0.0484	0.0252
θ Bereich	3,06–27,48	3.05–25.05	3.331–30.508
Beobachtete Refls.	2564	1748	4836
x, y (Gewichtsschema)	0,0547, 0,3213	0.0558, 0.4573	0.0236, 0.1630
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	constr
Refls. in Verfeinerung	3119	2396	5136
Parameters	184	174	202
Beschränkungen	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0,0496	0.0442	0.0184
$R_w(F^2)$	0,1250	0.1132	0.0520
S	1,080	1.053	1.181
Verschiebung/Fehler _{max}	0,001	0.001	0.001
max. Elektronendichte/e \AA^{-3}	0,557	0.238	0.475
min. Elektronendichte /e \AA^{-3}	–0,293	–0.334	–0.443

Tabelle 61: Kristallstrukturdaten für HTI Z-**65**, Z-**66** und Z-**82**. Z-**65**: Fehlordnung in Methylgruppe und C8-Seitenkette des Moleküls durch Splitmodelle beschrieben. Gesplittete Atome isotrop verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. Eine davon ist nicht fehlgeordnet; diese ist gesondert abgebildet und gekennzeichnet.

	65	66	82
Summenformel	C ₅₁ H ₄₅ ClO ₆ S	C ₄₄ H ₃₄ N ₂ O ₂ S	C ₁₉ H ₁₄ Br ₂ OS
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	821.38	654.819	450.18
Kristallmaße/mm	0,070×0,040×0,010	0,100×0,070×0,050	0,060×0,050×0,040
T/K	173(2)	173(2)	293.(2)
Strahlungsart	MoK α	'Mo K α	MoK α
Diffraktometer	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8Venture'	'Bruker D8 Venture TXS'
Kristallsystem	triclinic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	'P -1'	<i>P</i> 1bar	'P -1'
$a/\text{\AA}$	11.2622(12)	10.780(2)	9.3672(5)
$b/\text{\AA}$	18.0272(18)	12.503(3)	10.0095(4)
$c/\text{\AA}$	21.228(2)	13.437(3)	10.6908(5)
$\alpha/^\circ$	73.558(3)	101.757(6)	110.6760(10)
$\beta/^\circ$	86.539(3)	100.297(5)	104.7190(10)
$\gamma/^\circ$	87.131(3)	103.014(5)	100.8020(10)
$V/\text{\AA}^3$	4123.6(7)	1678.9(6)	863.46(7)
Z	4	2	2
ber. Dichte/ g cm^{-3}	1.323	1.2953(5)	1.732
μ/mm^{-1}	0.196	0.139	4.816
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissionsfaktor	0.8443–0.9579	0.9435–0.9705	0.6697–0.7454
Reichweite			
Gemessene Refls.	39000	37572	14321
R_{int}	0.0996	0.0956	0.0285
mittlere $\sigma(I)/I$	0.1727	0.0576	0.0265
θ Bereich	2.903–25.04	3.19–25.03	3.326–25.344
Beobachtete Refls.	7012	4074	2572
x, y (Gewichtsschema)	0.0763, 0.2356	0.0415, 0.9877	0.0286, 0.6870
Wasserstoff Verfeinerung	constr	constr	constr
Refls. in Verfeinerung	14578	5909	3148
Parameters	1067	447	210
Beschränkungen	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0760	0.0486	0.0299
$R_w(F^2)$	0.1837	0.1178	0.0739
S	1.007	1.022	1.047
Verschiebung/Fehler _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Elektronendichte/ e \AA^{-3}	0.366	0.540	0.640
min. Elektronendichte / e \AA^{-3}	–0.419	–0.352	–0.309

19.3 Extinktionskoeffizienten

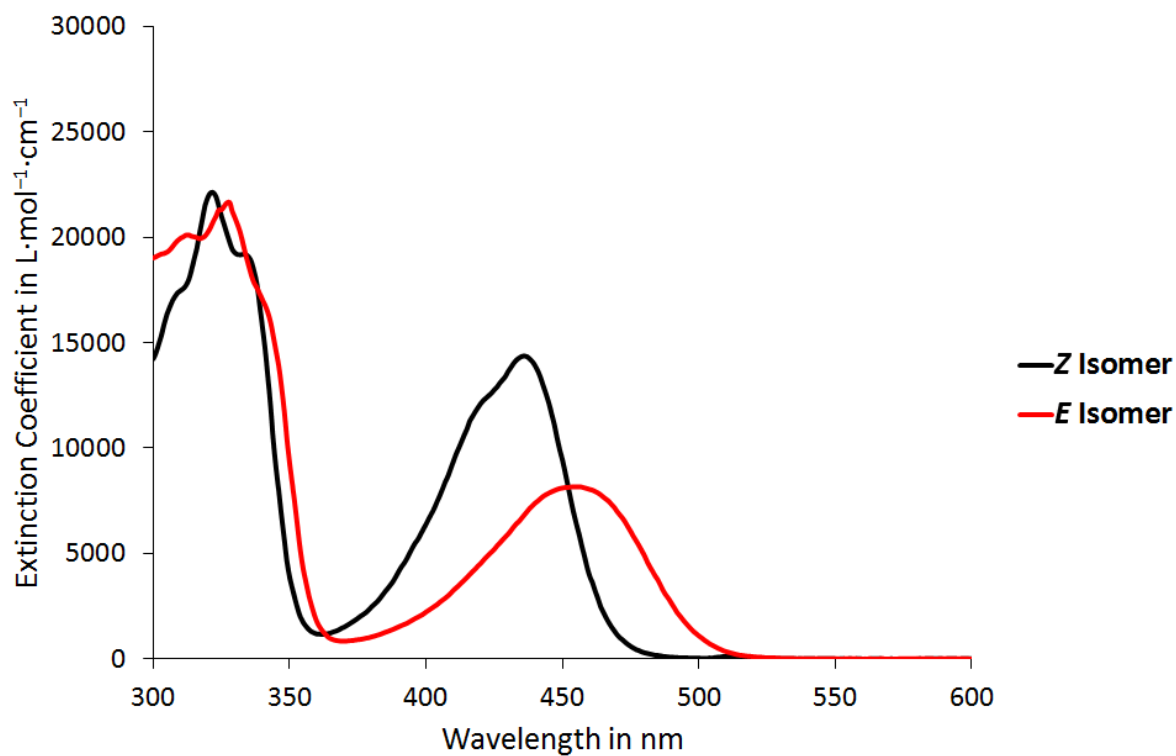


Abbildung 151: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **1** in CH_2Cl_2 ($3,3\cdot 10^{-5}$ mol/L).

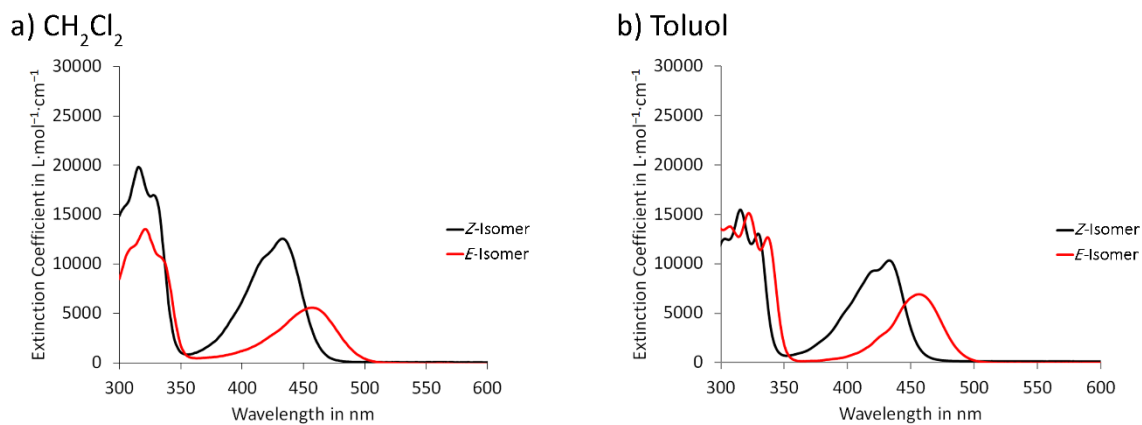


Abbildung 152: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **2** in (a) CH_2Cl_2 ($3,3\cdot 10^{-5}$ mol/L) und (b) Toluol ($9,4\cdot 10^{-5}$ mol/L).

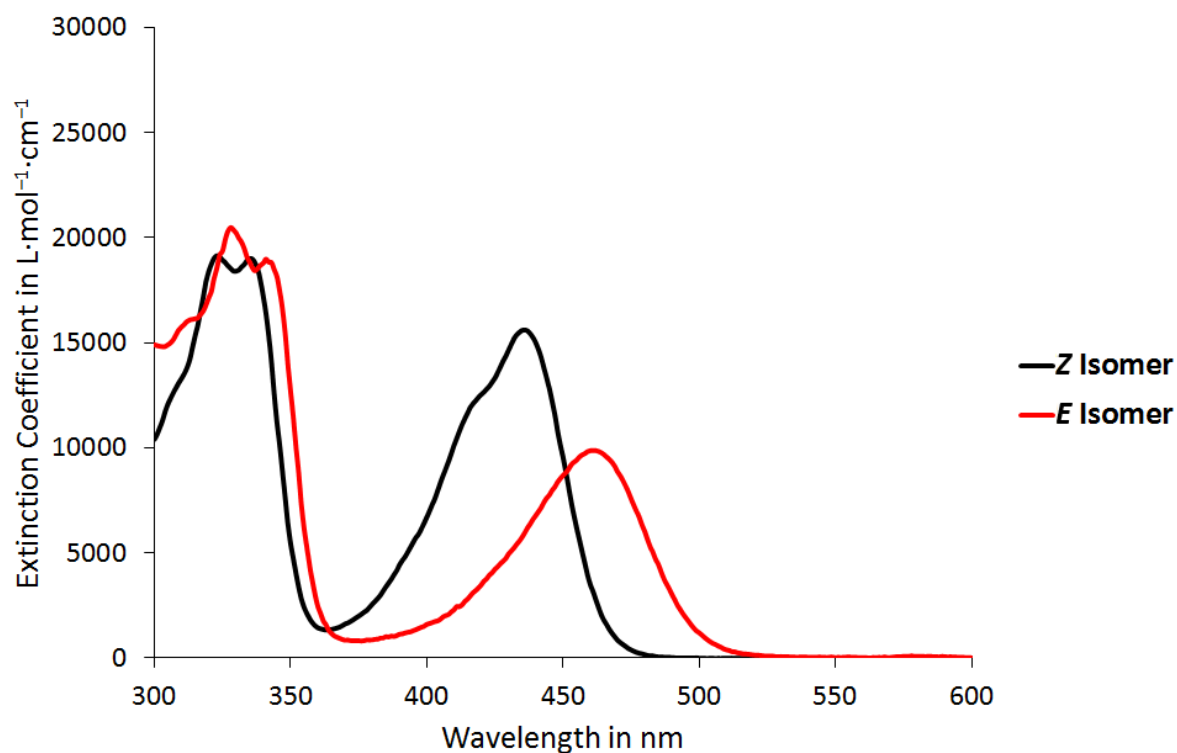


Abbildung 153: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **3** in CH_2Cl_2 ($3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

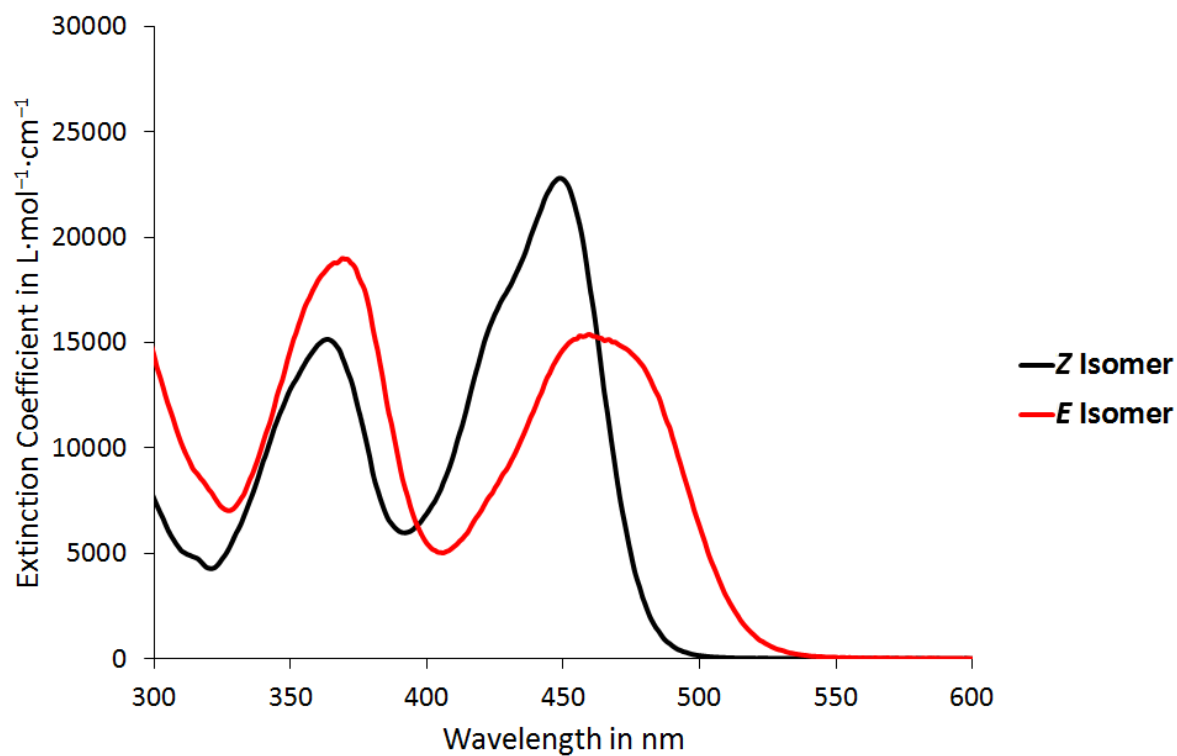


Abbildung 154: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **4** in CH_2Cl_2 ($3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

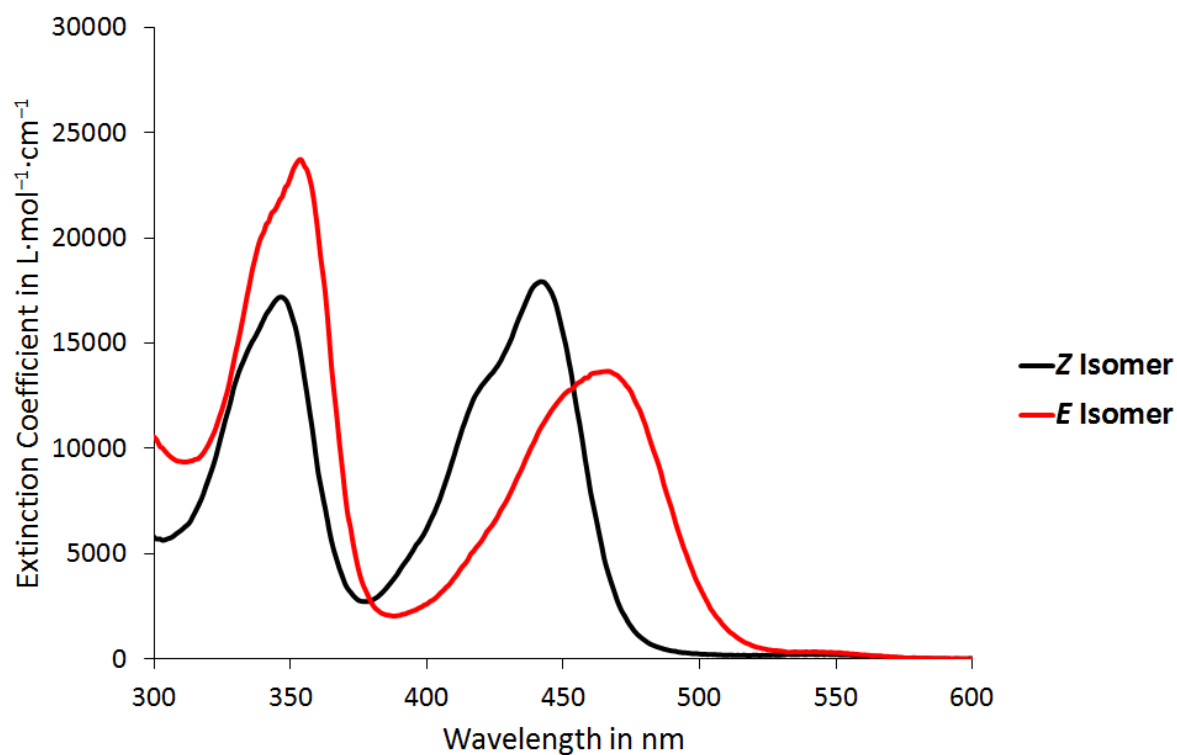


Abbildung 155: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **5** in CH_2Cl_2 ($3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

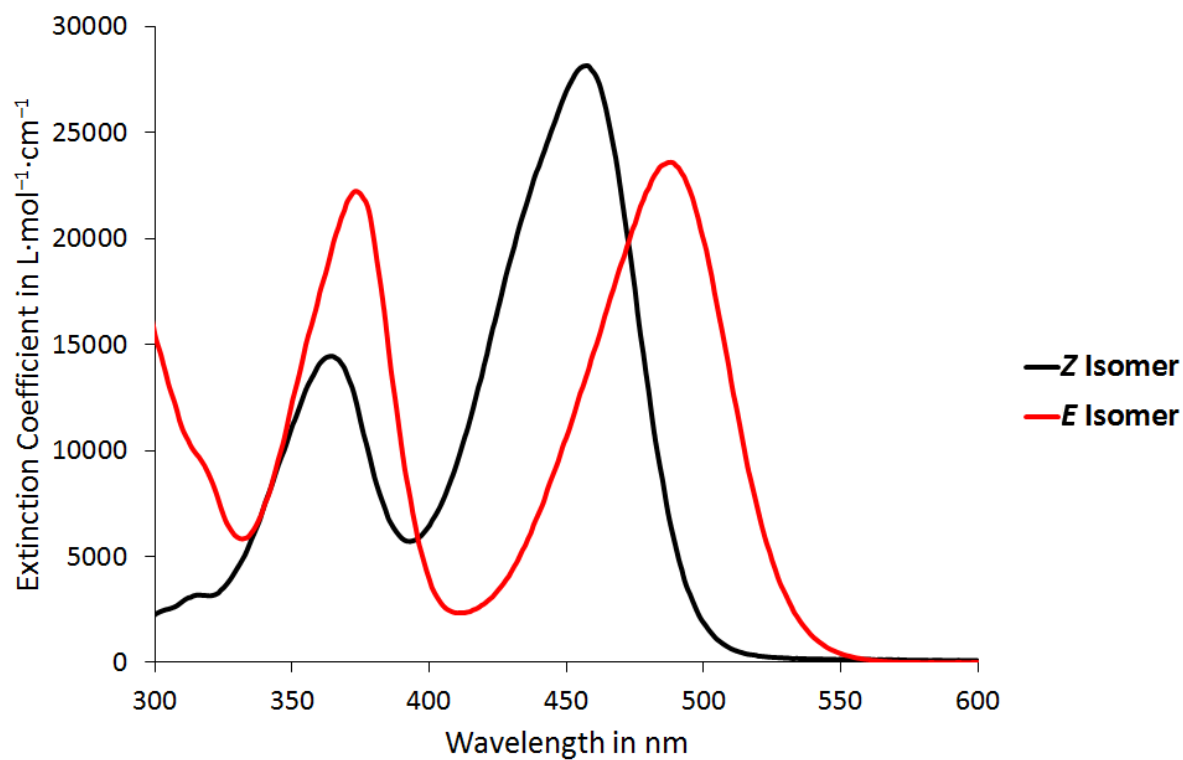


Abbildung 156: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **6** in CH_2Cl_2 ($3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

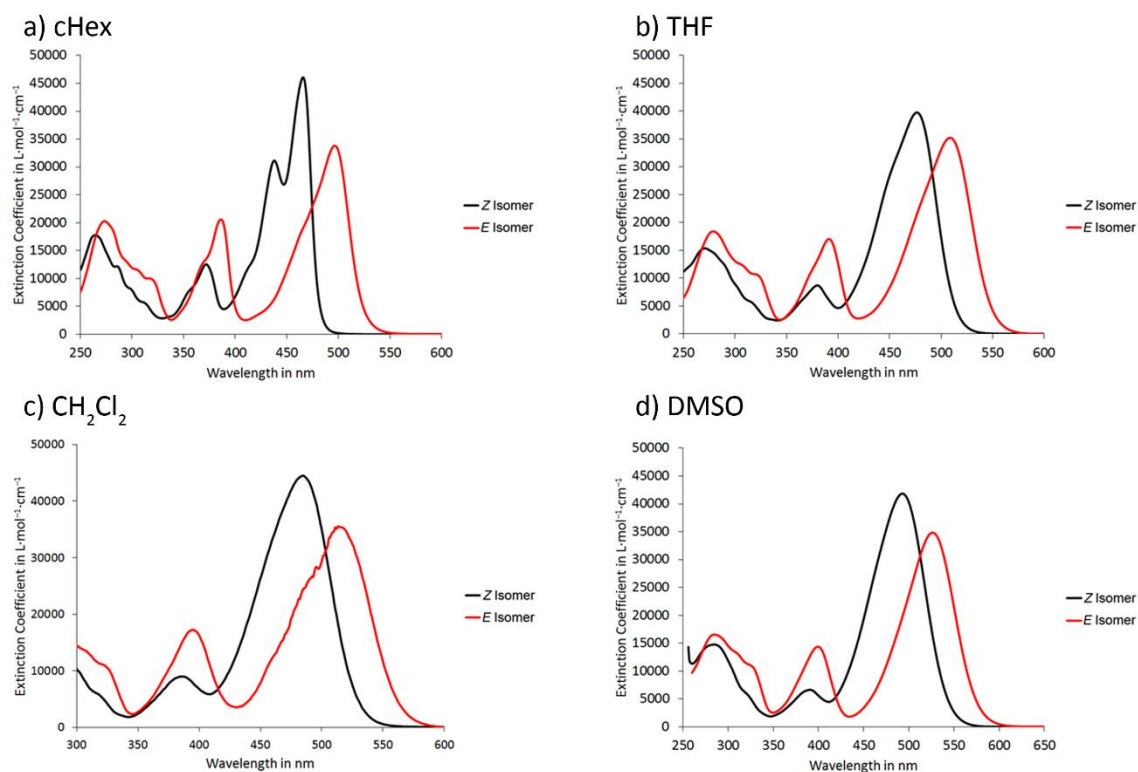


Abbildung 157: Extinktionskoeffizienten ε für *Z*- und *E*-Isomere von HTI **7** in CH₂Cl₂ ($3,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[4] Copyright 2016 American Chemical Society.

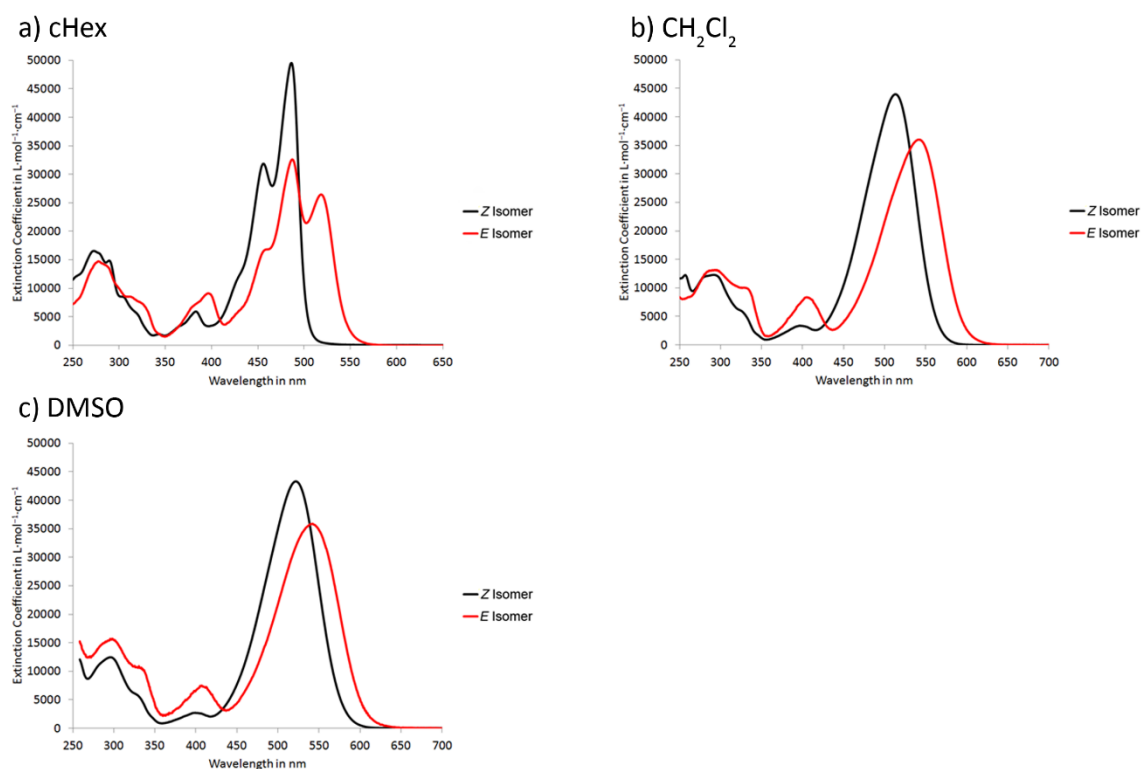


Abbildung 158: Extinktionskoeffizienten ε für *Z*- und *E*-Isomere von HTI **8** in CH₂Cl₂ ($3,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[5] Copyright 2016 American Chemical Society.

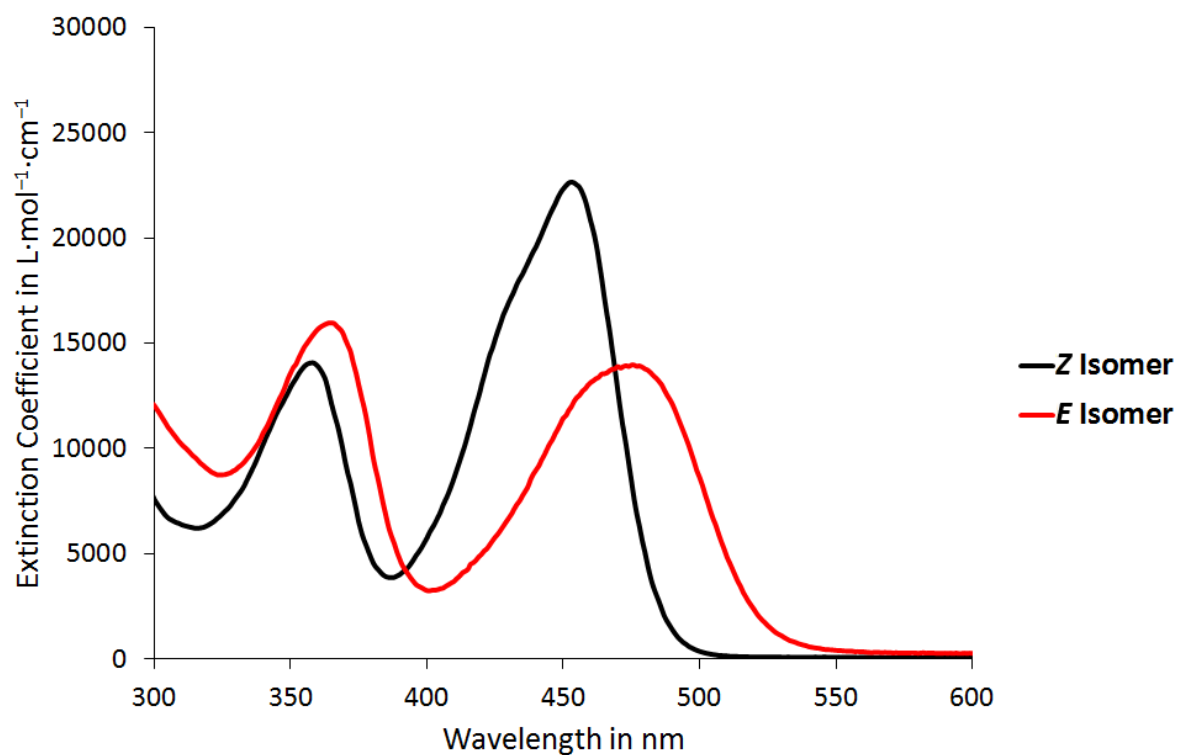


Abbildung 159: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **9** in CH_2Cl_2 ($3,3\cdot 10^{-5}$ mol/L).

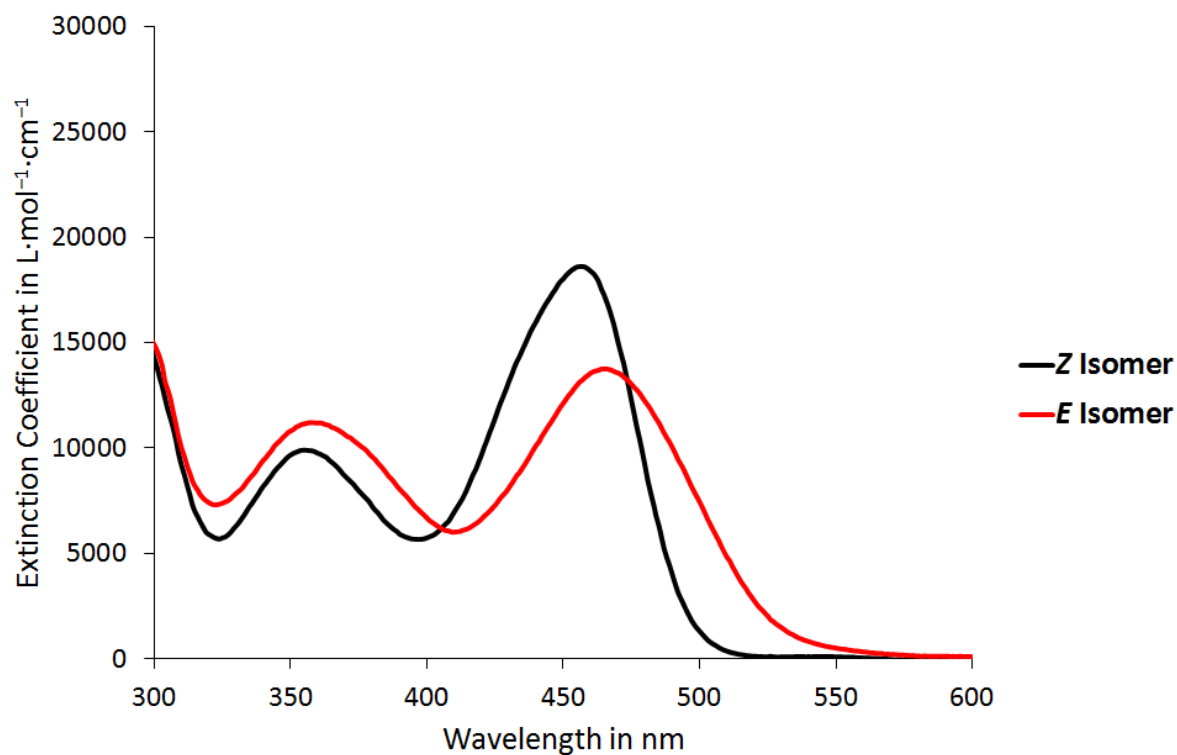


Abbildung 160: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **10** in CH_2Cl_2 ($3,3\cdot 10^{-5}$ mol/L).

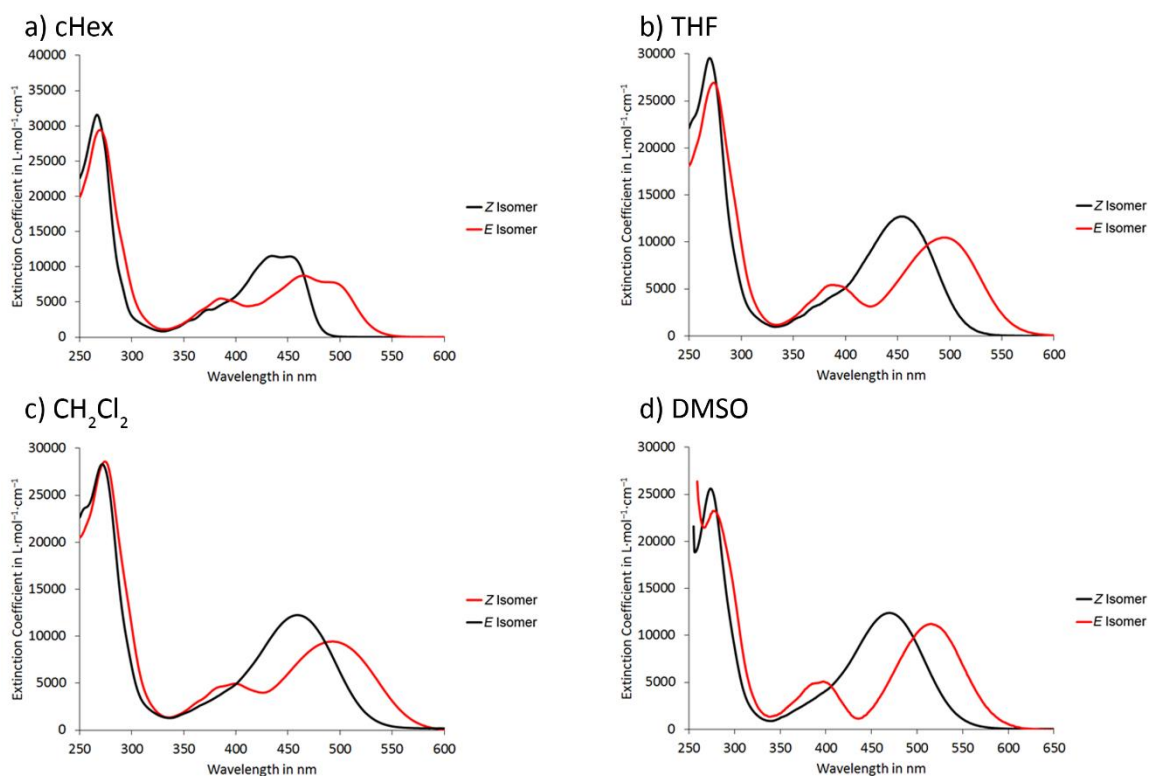


Abbildung 161: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI **11** in cHex ($3.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[4] Copyright 2016 American Chemical Society.

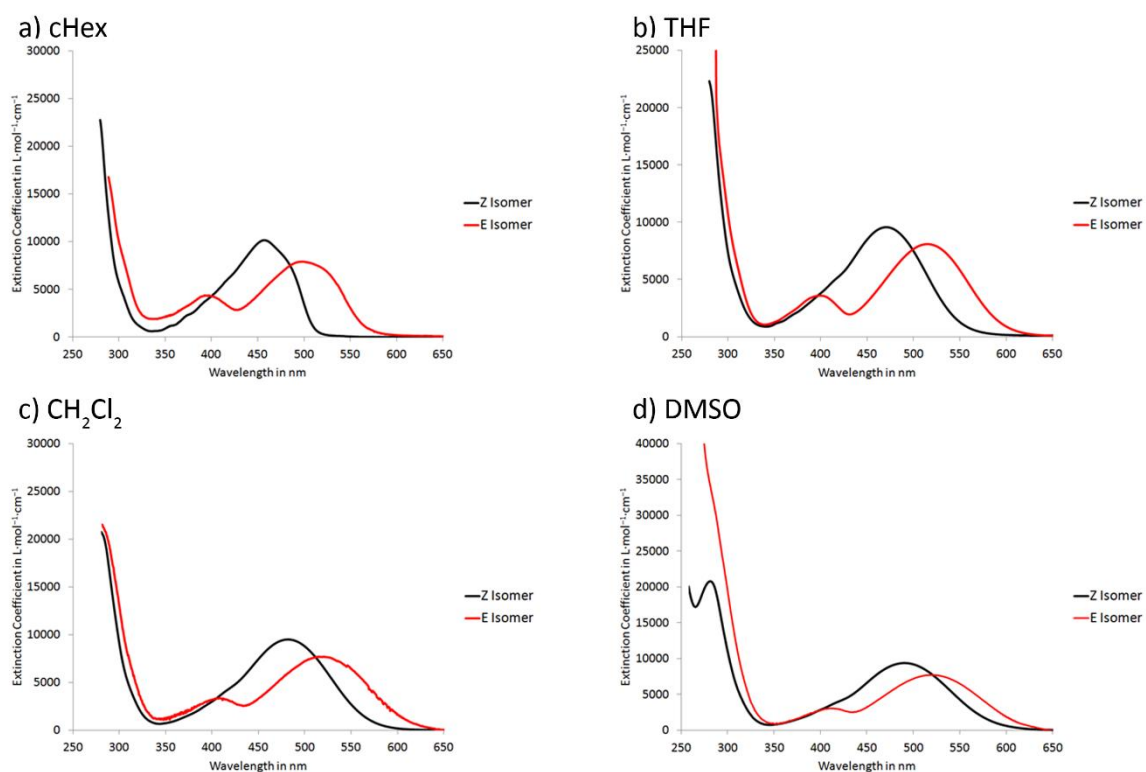


Abbildung 162: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI **12** in cHex ($1.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[4] Copyright 2016 American Chemical Society.

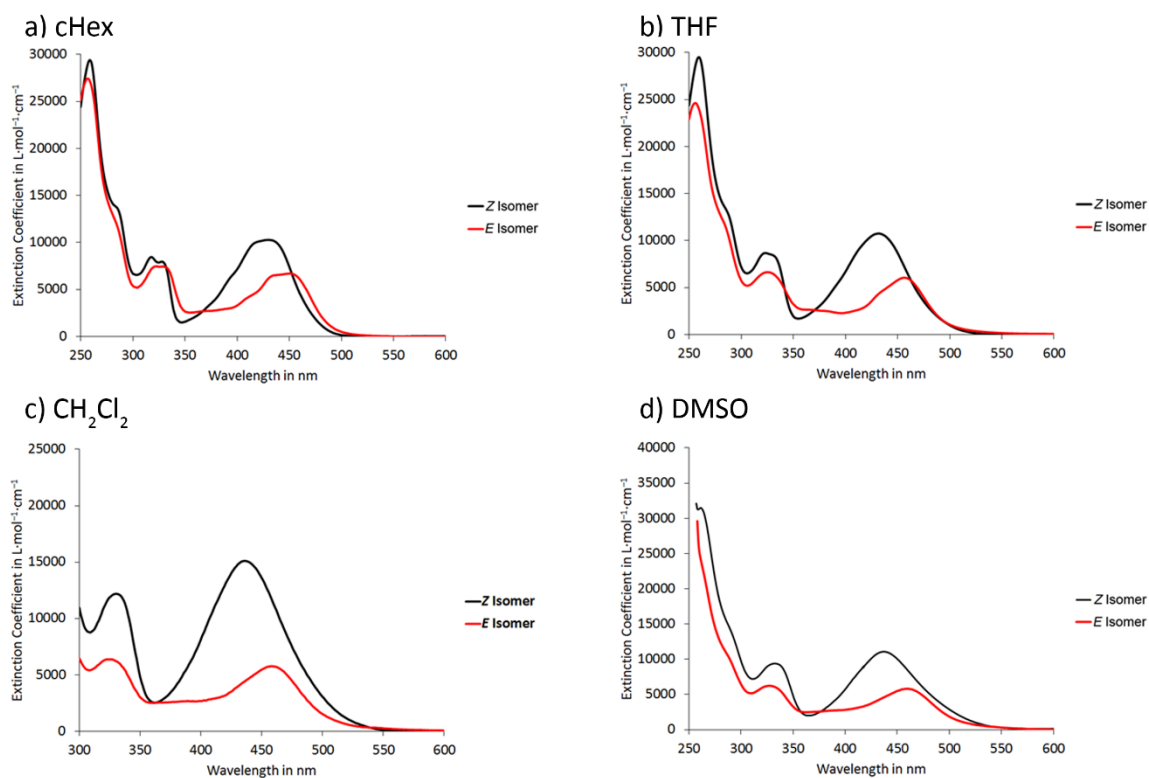


Abbildung 163: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI **13** in cHex ($1.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[4] Copyright 2016 American Chemical Society.

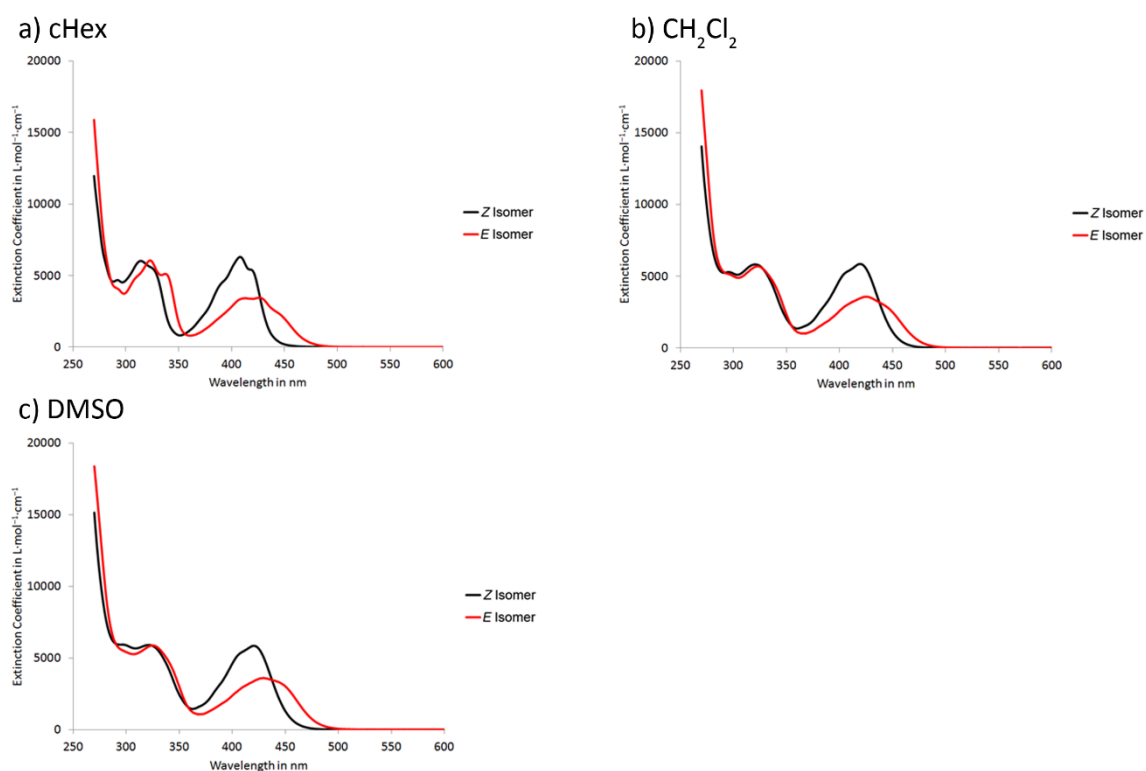


Abbildung 164: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI **14** in cHex ($1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[5] Copyright 2017 American Chemical Society.

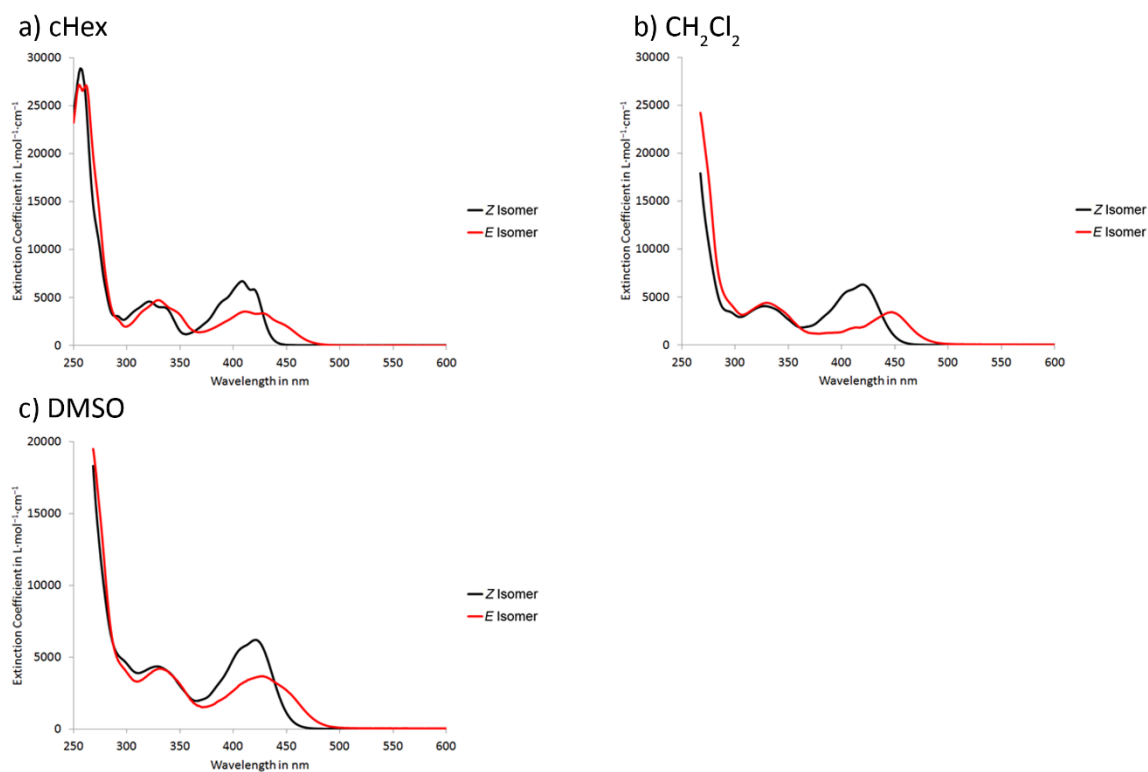


Abbildung 165: Extinktionskoeffizienten ε für *Z*- und *E*-Isomere von HTI **15** in cHex ($1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[5] Copyright 2017 American Chemical Society.

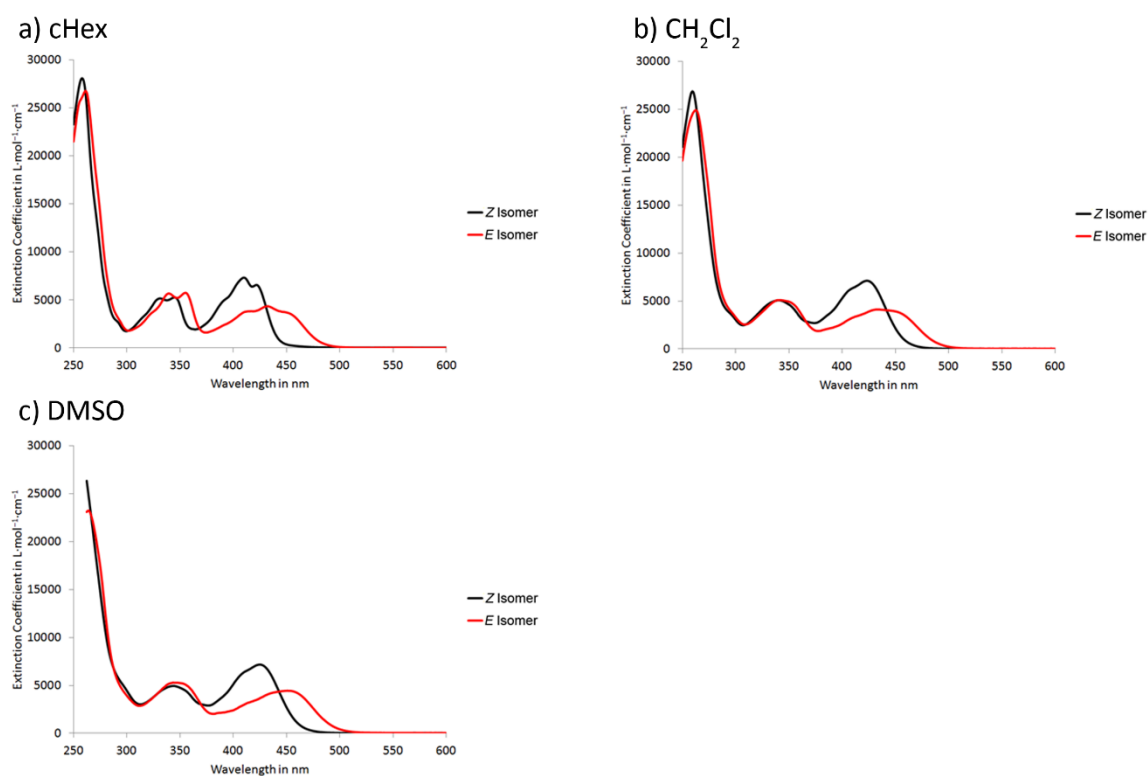


Abbildung 166: Extinktionskoeffizienten ε für *Z*- und *E*-Isomere von HTI **16** in cHex ($6.8 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[5] Copyright 2017 American Chemical Society.

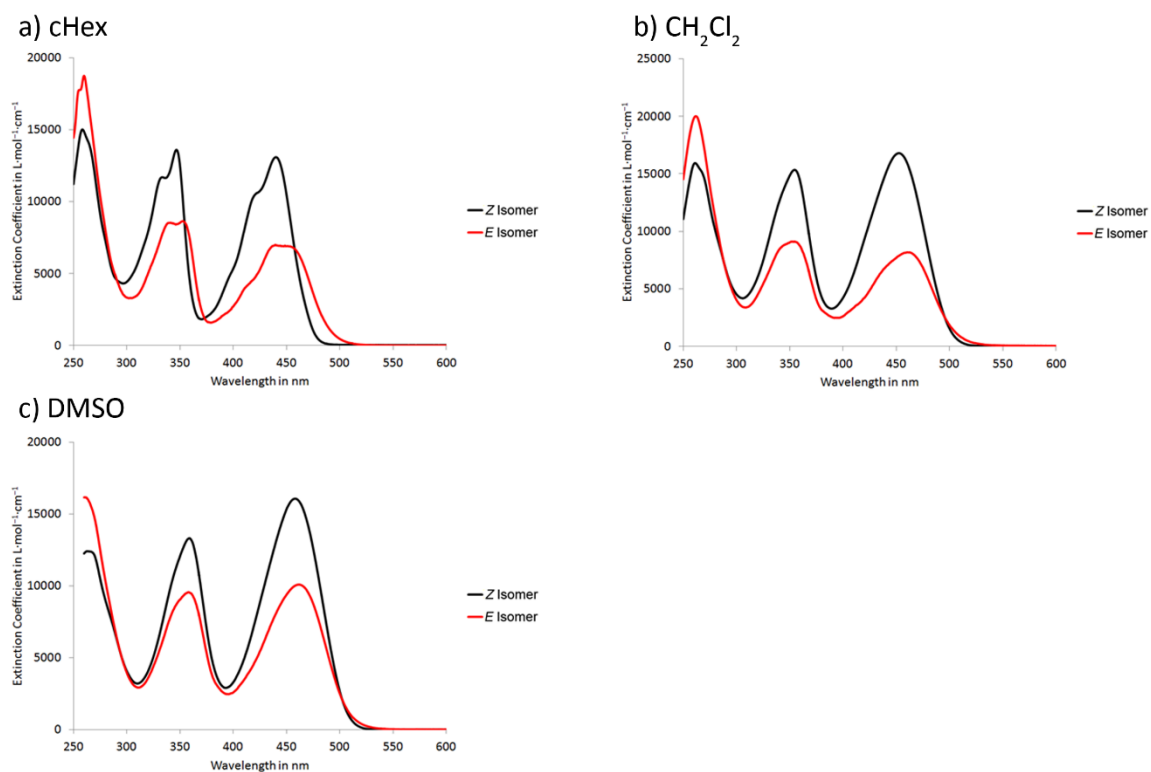


Abbildung 167: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI **17** in cHex ($6.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Nachgedruckt mit Erlaubnis.^[5] Copyright 2017 American Chemical Society.

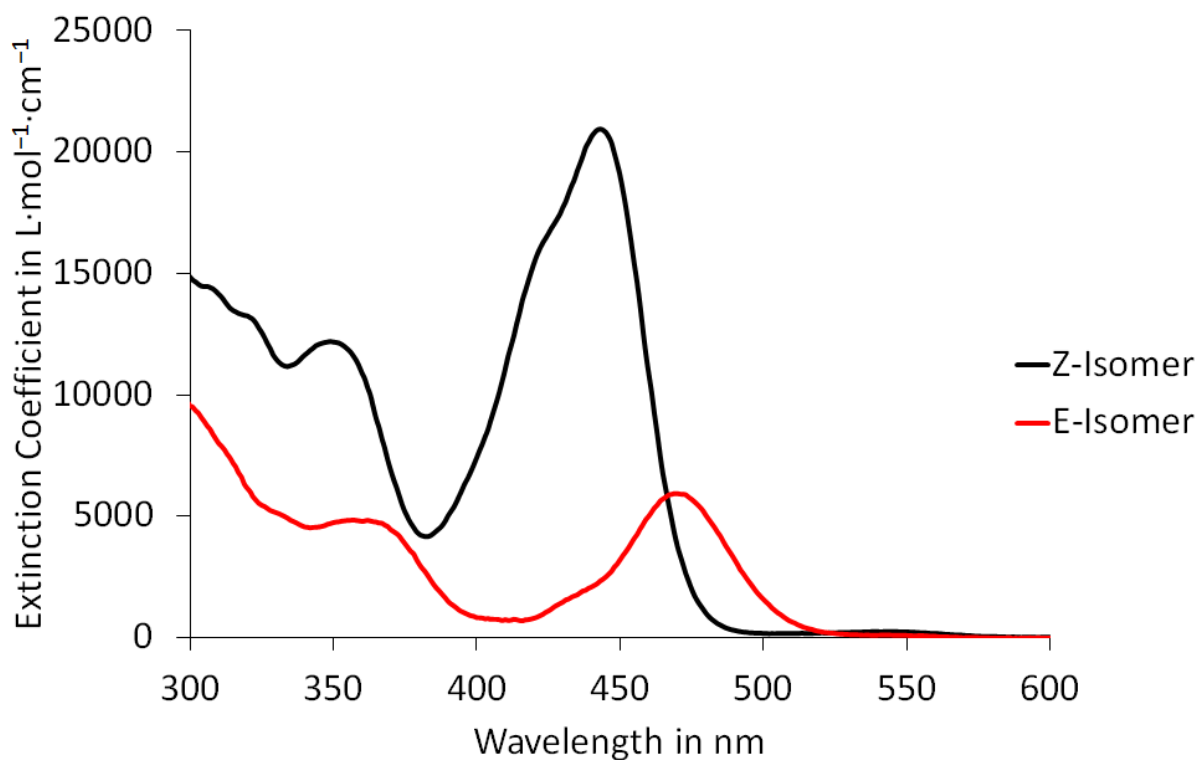


Abbildung 168: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI **18** in CH₂Cl₂.

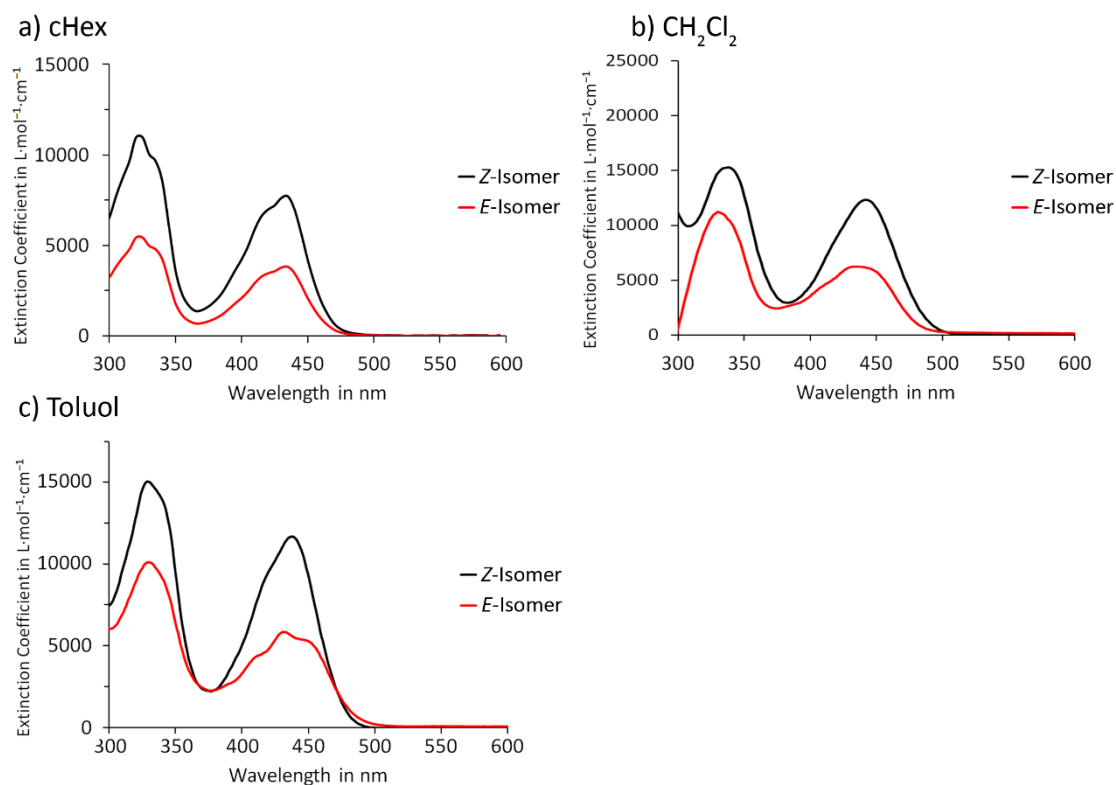


Abbildung 169: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **19** in cHex, CH_2Cl_2 und Toluol.

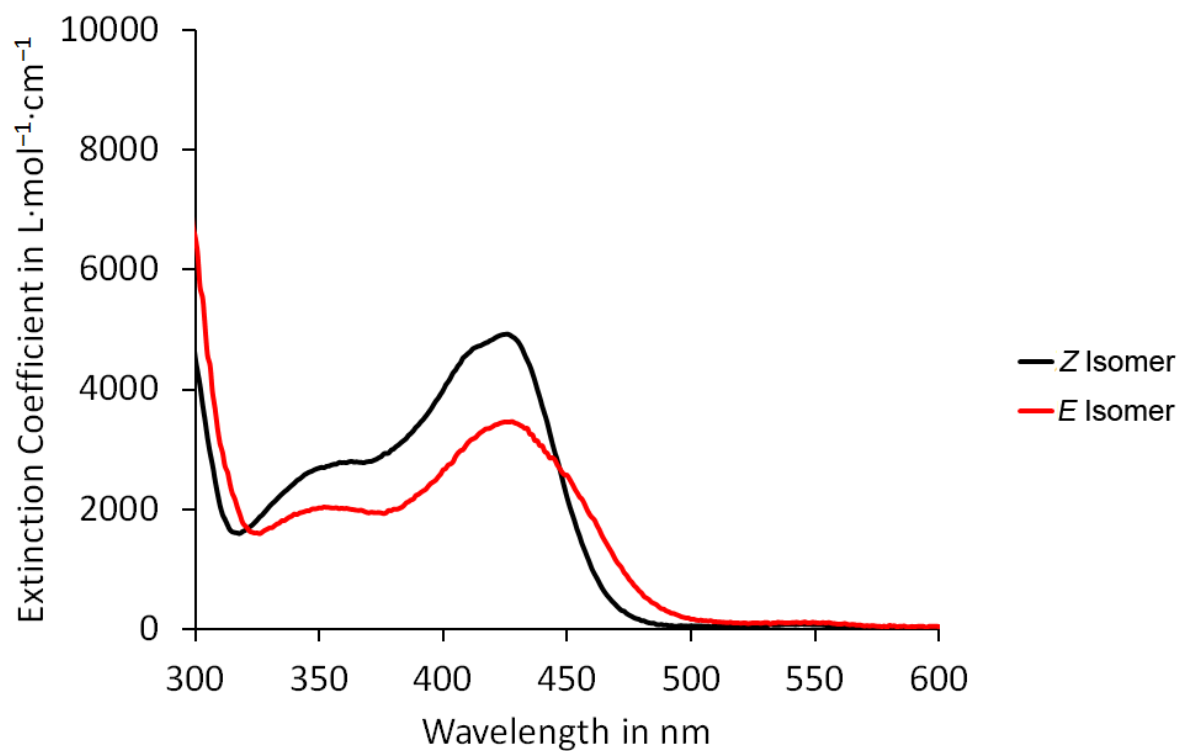


Abbildung 170: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **20** in CH_2Cl_2 .

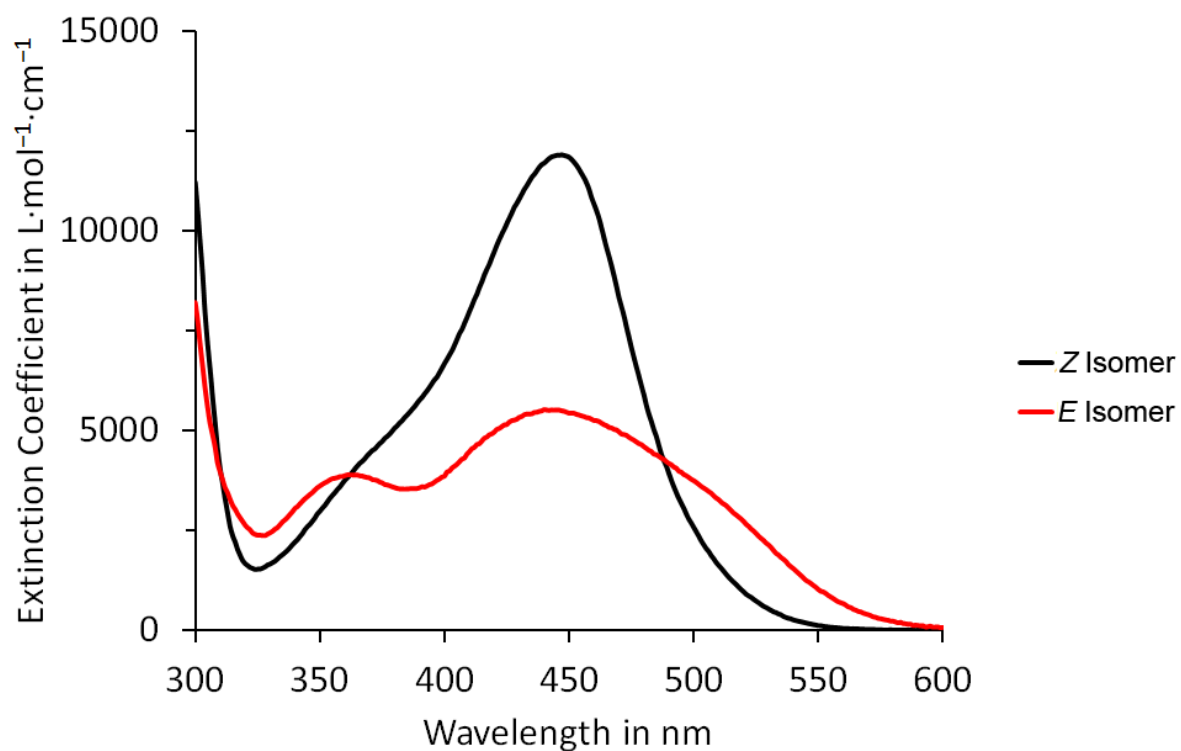


Abbildung 171: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **21** in CH_2Cl_2 .

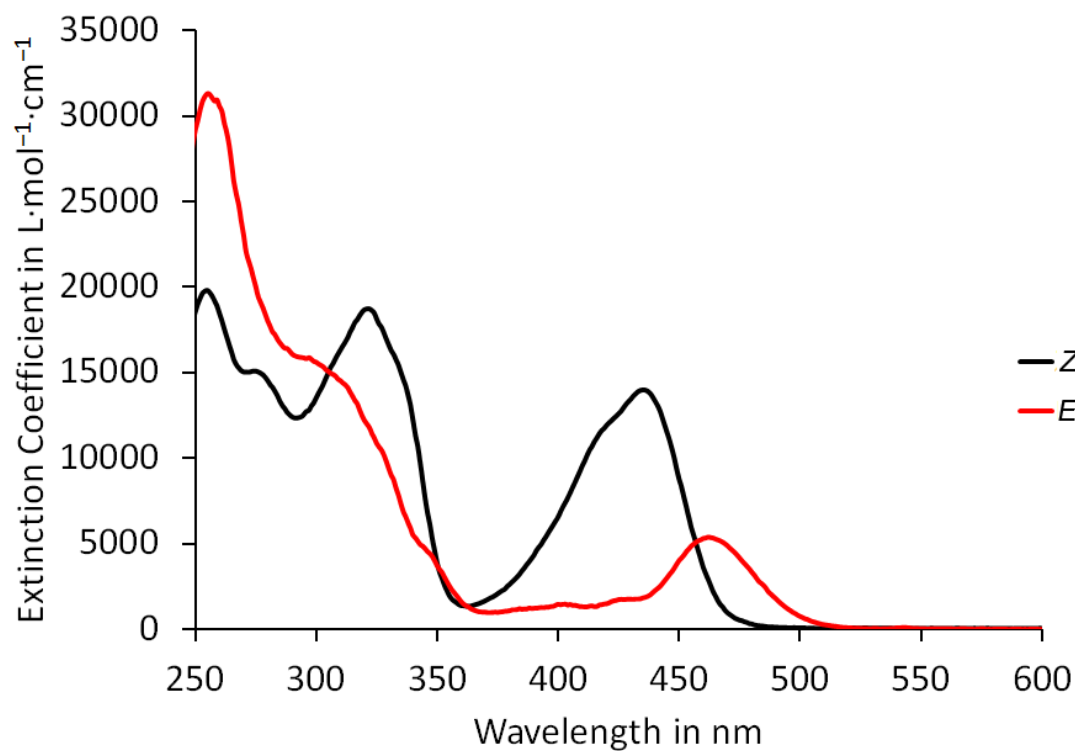
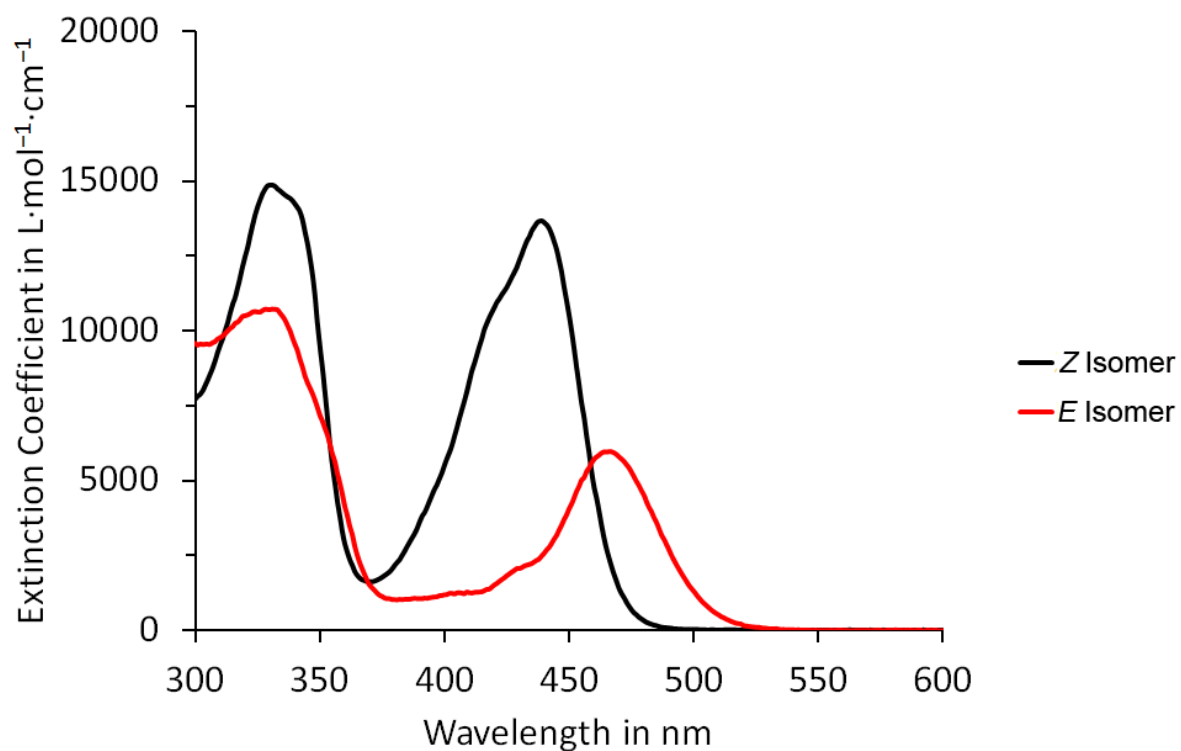
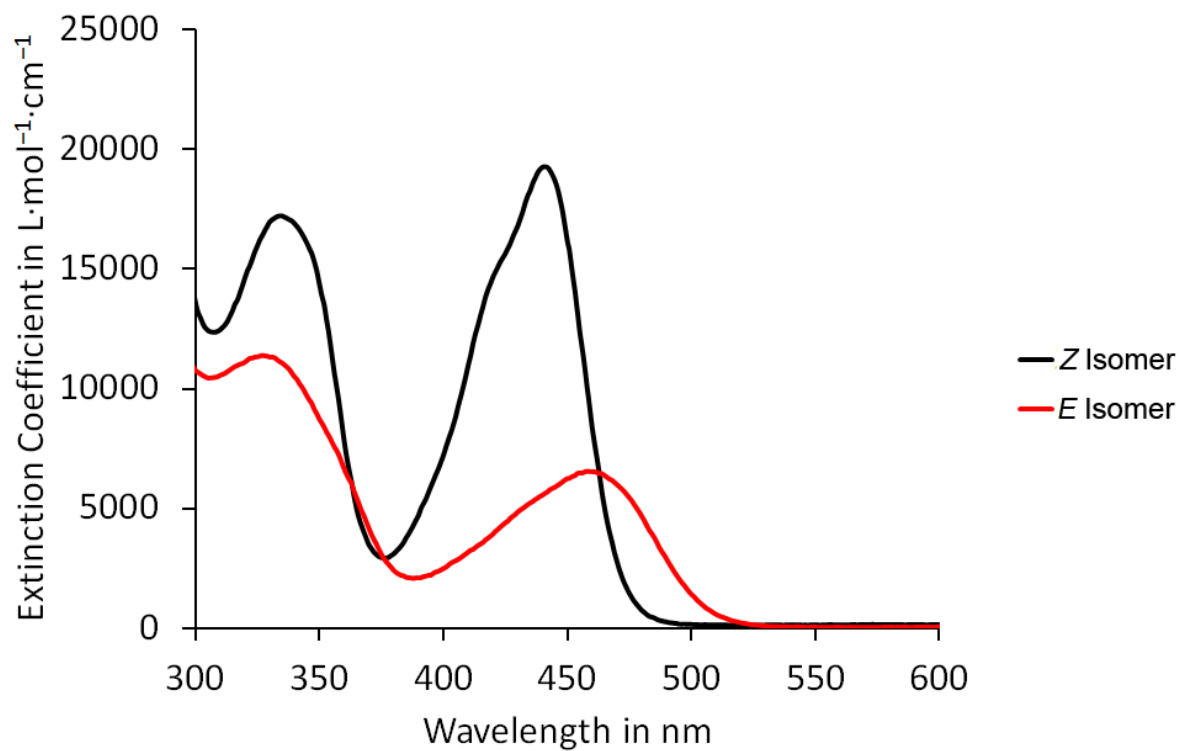


Abbildung 172: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **23** in CH_2Cl_2 .

Abbildung 173: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **24** in CH_2Cl_2 .Abbildung 174: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **25** in CH_2Cl_2 .

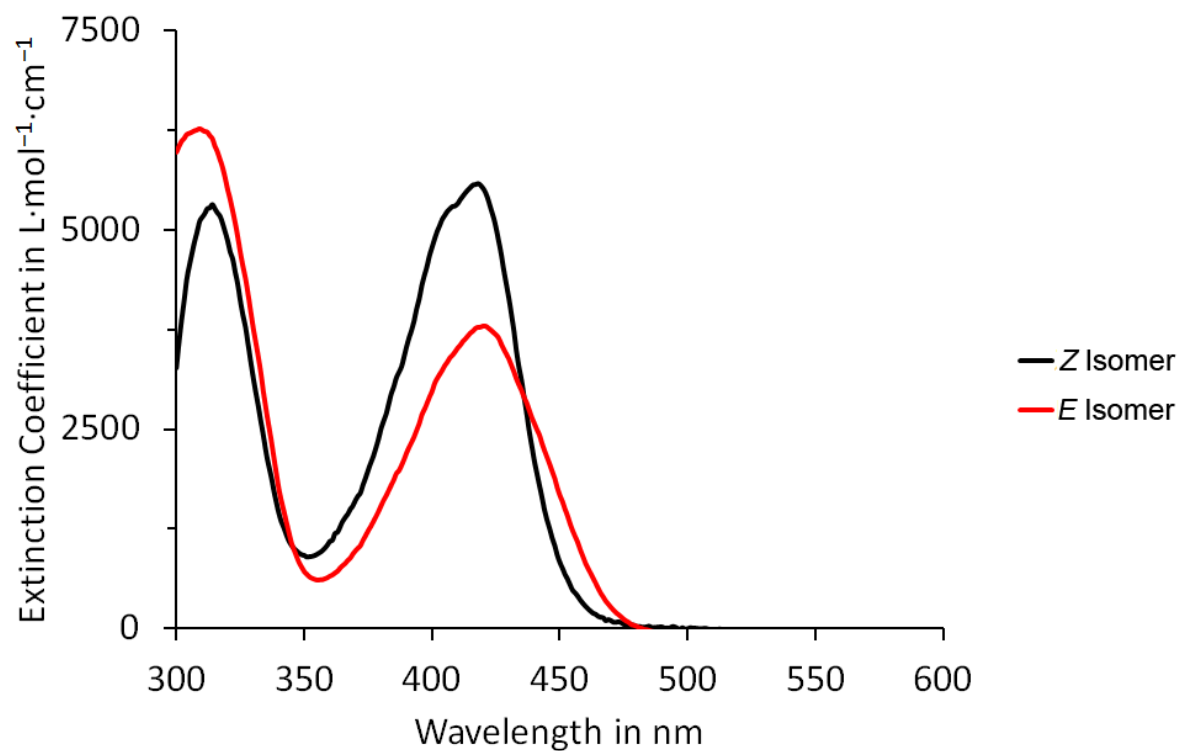


Abbildung 175: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **26** in CH_2Cl_2 .

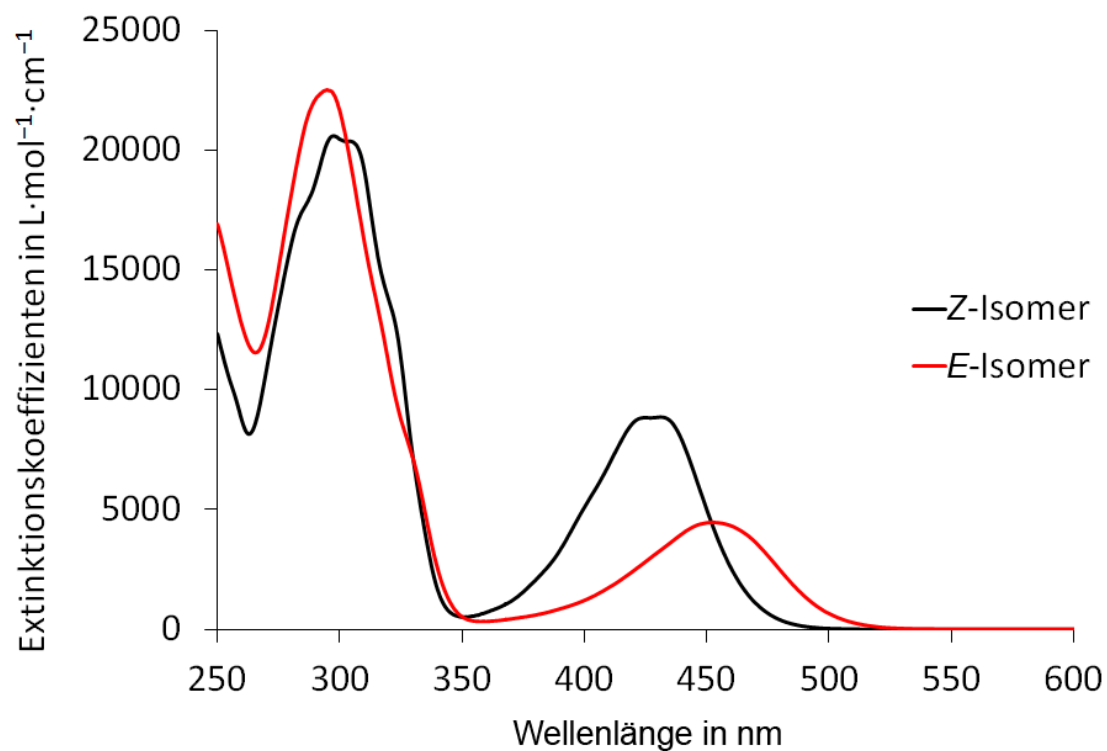


Abbildung 176: Extinktionskoeffizienten ϵ für Z- und E-Isomere von HTI **28** in MeOH.

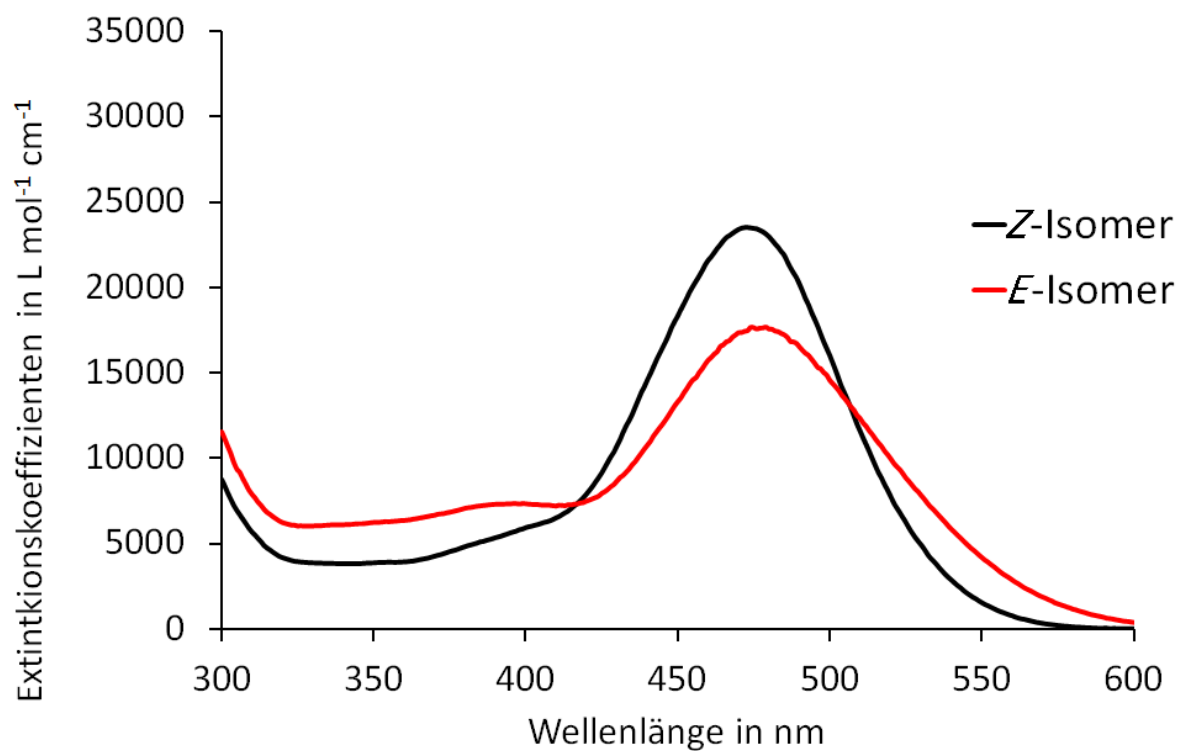


Abbildung 177: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI 33 in CH_2Cl_2 ($3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$).

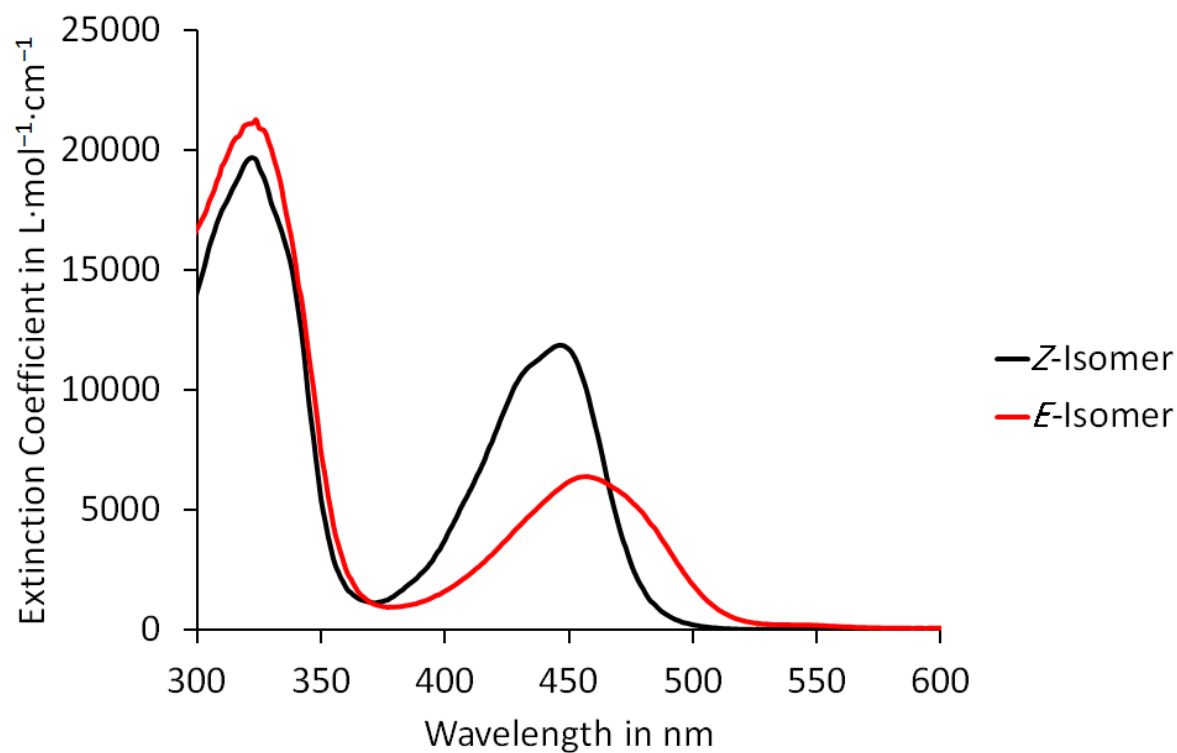


Abbildung 178: Extinktionskoeffizienten ε für Z- und E-Isomere von HTI 35 in Toluol ($3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$).

20 Literaturverzeichnis

- [1] F. Kink, M. Polo Collado, S. Wiedbrauk, P. Mayer, H. Dube, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6237-6243.
- [2] S. Wiedbrauk, H. Dube, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4266-4274.
- [3] B. Maerz, S. Wiedbrauk, S. Oesterling, E. Samoylova, A. Nenov, P. Mayer, R. de Vivie-Riedle, W. Zinth, H. Dube, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13984-13992.
- [4] S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, A. Reiner, F. Trommer, P. Mayer, W. Zinth, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12219-12227.
- [5] S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, P. Mayer, W. Zinth, H. Dube, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1585-1592.
- [6] R. Navratil, S. Wiedbrauk, J. Jasik, H. Dube, J. Roithova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 6868-6876.
- [7] S. Wiedbrauk, T. Bartelmann, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1456.
- [8] D. Wöhrle, M. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH: Weinheim [u.a.], **1998**.
- [9] H. Mustroph, S. Ernst, *Chem. Unserer Zeit* **2011**, *45*, 256-269.
- [10] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 14-19.
- [11] G. Brancato, G. Signore, P. Neyroz, D. Polli, G. Cerullo, G. Abbandonato, L. Nucara, V. Barone, F. Beltram, R. Bizzarri, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6144-6154.
- [12] G. Eber, F. Grüneis, S. Schneider, F. Dörr, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 397-404.
- [13] G. G. Stokes, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1852**, *142*, 463-562.
- [14] H. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 413-431.
- [15] B. L. Feringa, *Molecular switches*, 2. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- [16] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and photophysics*, 1. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.
- [17] H. Tian, J. Zhang, *Photochromic materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA: Weinheim, **2016**.
- [18] R. Dessauer, J. P. Paris, *Photochromism*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- [19] J. Frizsche, *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris* **1867**, *69*, 1035-1037.
- [20] T. Leydecker, M. Herder, E. Pavlica, G. Bratina, S. Hecht, E. Orgiu, P. Samorì, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 769-775.
- [21] S. Lee, S. Oh, J. Lee, Y. Malpani, Y.-S. Jung, B. Kang, J. Y. Lee, K. Ozasa, T. Isoshima, S. Y. Lee, M. Hara, D. Hashizume, J.-M. Kim, *Langmuir* **2013**, *29*, 5869-5877.
- [22] P. K. Kundu, D. Samanta, R. Leizrowice, B. Margulis, H. Zhao, M. Börner, UdayabhaskararaoT, D. Manna, R. Klajn, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 646-652.
- [23] K. Horie, K. Hirao, N. Kenmochi, I. Mita, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1988**, *9*, 267-273.
- [24] G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4900-4921.
- [25] O. Sadowski, A. A. Beharry, F. Zhang, G. A. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1484-1486.
- [26] O. Babii, S. Afonin, M. Berditsch, S. Reißer, P. K. Mykhailiuk, V. S. Kubyshkin, T. Steinbrecher, A. S. Ulrich, I. V. Komarov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3392-3395.
- [27] T. Loughheed, V. Borisenko, T. Hennig, K. Rück-Braun, G. A. Woolley, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2798-2801.
- [28] M. Irie, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *100*, 1685-1716.
- [29] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *100*, 1777-1788.
- [30] H. Kandori, Y. Shichida, T. Yoshizawa, *Biochemistry (Moscow)* **2001**, *66*, 1197-1209.
- [31] R. González-Luque, M. Garavelli, F. Bernardi, M. Merchán, M. A. Robb, M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2000**, *97*, 9379-9384.
- [32] J. R. Tallent, E. W. Hyde, L. A. Findsen, G. C. Fox, R. R. Birge, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1581-1592.
- [33] S. L. Logunov, M. A. el-Sayed, J. K. Lanyi, *Biophys. J.* **1996**, *71*, 1545-1553.
- [34] M. A. van der Horst, K. J. Hellingwerf, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 13-20.
- [35] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular devices and machines*, 1. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.

- [36] J. Buback, M. Kullmann, F. Langhojer, P. Nuernberger, R. Schmidt, F. Würthner, T. Brixner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16510-16519.
- [37] V. I. Minkin, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *104*, 2751-2776.
- [38] B. S. Lukyanov, M. B. Lukyanova, *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)* **2005**, *41*, 281-311.
- [39] H. Tian, S. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85-97.
- [40] Y. Yokoyama, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *100*, 1717-1740.
- [41] R. Siewertsen, F. Strube, J. Mattay, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15699-15707.
- [42] S. I. Luyksaar, M. M. Krayushkin, Y. A. Pyankov, V. A. Barachevsky, *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)* **2010**, *46*, 822-828.
- [43] H. M. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- [44] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 489-495.
- [45] S. Yamashita, H. Ono, O. Toyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1849-1853.
- [46] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3528-2531.
- [47] D. H. Waldeck, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1991**, *91*, 415-436.
- [48] T. Seki, T. Tamaki, T. Yamaguchi, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 657-663.
- [49] T. Yamaguchi, T. Seki, T. Tamaki, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 649-656.
- [50] W. Steinle, K. Rück-Braun, *Org. Lett.* **2002**, *5*, 141-144.
- [51] E. D. Bergmann, A. Weizmann, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5009-5012.
- [52] A. Samat, R. Guglielmetti, J. Metzger, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1782-1801.
- [53] P. Appriou, J. Guillerez, F. Garnier, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2553-2563.
- [54] J. Kolc, R. S. Becker, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *12*, 383-393.
- [55] M. Gehrtz, C. Braeuchle, J. Voitleander, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2094-2101.
- [56] F. Feichtmayr, A. Oberlinner, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, *1979*, 1337-1345.
- [57] C. S. Santos, A. C. Miller, T. C. S. Pace, K. Morimitsu, C. Böhne, *Langmuir* **2014**, *30*, 11319-11328.
- [58] R. Kießwetter, N. Pustet, F. Brandl, A. Mannschreck, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4677-4687.
- [59] M. Inouye, Y. Noguchi, K. Isagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1163-1166.
- [60] M. Inouye, K. Akamatsu, H. Nakazumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9160-9165.
- [61] M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7913-7914.
- [62] P. Lutsyk, K. Janus, J. Sworakowski, G. Generali, R. Capelli, M. Muccini, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3106-3114.
- [63] A. Romani, G. Chidichimo, P. Formoso, S. Manfredi, G. Favaro, U. Mazzucato, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9490-9495.
- [64] M. Macchione, G. De Filpo, F. P. Nicoletta, G. Chidichimo, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 315-319.
- [65] A. Pościk, B. Wandelt, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 723-728.
- [66] K. Matsuda, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol., C* **2004**, *5*, 169-182.
- [67] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781-853.
- [68] K. Uchida, M. Irie, *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 969-970.
- [69] M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4871-4876.
- [70] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305-8309.
- [71] S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136-6138.
- [72] Tsuyoshi Tsujioka, Fumio Tatzono, Toshio Harada, Kazuhiko Kuroki, Masahiro Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 5788.
- [73] Y.-C. Jeong, D. G. Park, E. Kim, S. I. Yang, K.-H. Ahn, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3106-3109.
- [74] J. Finden, T. K. Kunz, N. R. Branda, M. O. Wolf, (*Weinheim, Ger.*) **2008**, *20*, 1998-2002.
- [75] E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Pätz, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 675.
- [76] Q. Luo, H. Cheng, H. Tian, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2435-2443.
- [77] H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 3893-3897.
- [78] H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3372-3382.
- [79] H. Stobbe, T. Badenhäusen, R. Hennicke, E. Wahl, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *380*, 120-129.
- [80] R. Siewertsen, F. Strube, J. Mattay, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3800-3808.

- [81] H. G. Heller, R. M. Megitt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 923-927.
- [82] M. Kaftory, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, 40, 1015-1019.
- [83] P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 202-205.
- [84] Y. Yasushi, T. Tatsuo, Y. Takeshi, K. Yukio, *Chem. Lett.* **1991**, 20, 1125-1128.
- [85] Y. Yokoyama, Y. Kurita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1994**, 246, 87-94.
- [86] Y. Yasushi, I. Tetsushi, Y. Masato, G. Takakazu, I. Takeshi, K. Naohiko, H. Isamu, K. Yukio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 3297-3303.
- [87] R. Siewertsen, F. Renth, F. Temps, F. Sonnichsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5952-5961.
- [88] N. I. Islamova, X. Chen, J. A. DiGirolamo, Y. Silva, W. J. Lees, *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, 199, 85-91.
- [89] R. J. Hart, H. G. Heller, K. Salisbury, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1627-1628.
- [90] H. G. Heller, S. Oliver, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 197-201.
- [91] H. G. Heller, J. R. Langan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 341-343.
- [92] E. Uhlmann, G. Gauglitz, *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 98, 45-49.
- [93] S. D. Straight, P. A. Liddell, Y. Terazono, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 777-785.
- [94] Y. Chen, J. P. Xiao, B. Yao, M. G. Fan, *Opt. Mater.* **2006**, 28, 1068-1071.
- [95] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3835-3853.
- [96] Y. Zhao, *Smart light-responsive materials*, Wiley: Hoboken, NJ, **2009**.
- [97] M. Dong, A. Babalhavaeji, S. Samanta, A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2662-2670.
- [98] D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20597-20600.
- [99] D. B. Konrad, J. A. Frank, D. Trauner, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4364-4368.
- [100] E. V. Brown, G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 621-627.
- [101] F. W. Schulze, H. J. Petrick, H. K. Cammenga, H. Klinge, in *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)*, Vol. 107, **1977**, p. 1.
- [102] Y. Hirose, H. Yui, T. Sawada, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3067-3071.
- [103] H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6890-6891.
- [104] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145-145.
- [105] K. Kumar, C. Knie, D. Bléger, M. A. Peletier, H. Friedrich, S. Hecht, D. J. Broer, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, **2016**, 7, 11975.
- [106] K. Okano, O. Tsutsumi, A. Shishido, T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15368-15369.
- [107] L. Peng, M. You, C. Wu, D. Han, I. Öçsoy, T. Chen, Z. Chen, W. Tan, *ACS Nano* **2014**, 8, 2555-2561.
- [108] L. Zhu, H. Yan, C. Y. Ang, K. T. Nguyen, M. Li, Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13979-13983.
- [109] T. Podewin, J. Broichhagen, C. Frost, D. Groneberg, J. Ast, H. Meyer-Berg, N. H. F. Fine, A. Friebe, M. Zacharias, D. J. Hodson, D. Trauner, A. Hoffmann-Roder, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 4644-4653.
- [110] A. Rullo, A. Reiner, A. Reiter, D. Trauner, E. Y. Isacoff, G. A. Woolley, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, 50, 14613-14615.
- [111] M. A. Kienzler, A. Reiner, E. Trautman, S. Yoo, D. Trauner, E. Y. Isacoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17683-17686.
- [112] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 695-706.
- [113] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonačić-Koutecký, F. Heisel, J. A. Miché, *Photophysics of Internal Twisting*, John Wiley & Sons, Inc., **1987**, pp. 1-174.
- [114] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2003**, 103, 3899-4032.
- [115] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 315-318.
- [116] A. Siemiarz, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, M. Asher, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 51, 315-320.
- [117] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarz, *J. Lumin.* **1979**, 18, 420-424.

- [118] I. Georgieva, A. J. A. Aquino, F. Plasser, N. Trendafilova, A. Köhn, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6232-6243.
- [119] M. Park, C. H. Kim, T. Joo, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 370-377.
- [120] K. A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y. V. Il'ichev, O. Morawski, I. Rückert, W. Kühnle, *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *105*, 373-383.
- [121] V. A. Galievsky, S. I. Druzhinin, A. Demeter, Y.-B. Jiang, S. A. Kovalenko, L. Pérez Lustres, K. Venugopal, N. P. Ernsting, X. Allonas, M. Noltemeyer, R. Machinek, K. A. Zachariasse, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2307-2323.
- [122] Y. V. Il'ichev, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5670-5680.
- [123] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986.
- [124] D. Braun, W. Rettig, S. Delmond, J. F. Létard, R. Lapouyade, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6836-6841.
- [125] W. Rettig, G. Wermuth, *J. Photochem.* **1985**, *28*, 351-366.
- [126] S. Sasaki, G. P. C. Drummen, G.-i. Konishi, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2731-2743.
- [127] S. Yang, K. Han, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4961-4965.
- [128] K. Rurack, M. L. Dekhtyar, J. L. Bricks, U. Resch-Genger, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9626-9635.
- [129] J.-S. Yang, C.-J. Lin, *J. Photochem. Photobiol., A* **2015**, *312*, 107-120.
- [130] J.-S. Yang, K.-L. Liao, C.-M. Wang, C.-Y. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12325-12335.
- [131] J.-S. Yang, K.-L. Liao, C.-Y. Hwang, C.-M. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8003-8010.
- [132] J.-S. Yang, K.-L. Liao, C.-Y. Li, M.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13183-13192.
- [133] P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1060-1066.
- [134] M. A. Mostoslavskii, V. A. Izmail'skii, *J. Gen. Chem. USSR* **1961**, *31*, 21-31.
- [135] M. A. Mostoslavskii, V. A. Izmail'skii, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, *33*, 727-731.
- [136] M. A. Mostoslavskii, V. A. Izmail'skii, *J. Gen. Chem. USSR* **1965**, *35*, 519-523.
- [137] M. A. Mostoslavskii, V. A. Izmail'skii, M. M. Shapkina, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, *32*, 1731-1739.
- [138] L. S. S. Reamonn, W. I. O'Sullivan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1977**, 1009-1012.
- [139] T. Cordes, T. Schadendorf, B. Priewisch, K. Rück-Braun, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 581-588.
- [140] T. Cordes, T. Schadendorf, K. Rück-Braun, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 197-201.
- [141] T. Cordes, C. Elsner, T. T. Herzog, C. Hoppmann, T. Schadendorf, W. Summerer, K. Rück-Braun, W. Zinth, *Chem. Phys.* **2009**, *358*, 103-110.
- [142] T. Cordes, B. Heinz, N. Regner, C. Hoppmann, T. E. Schrader, W. Summerer, K. Rück-Braun, W. Zinth, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1713-1721.
- [143] T. Cordes, D. Weinrich, S. Kempa, K. Riesselmann, S. Herre, C. Hoppmann, K. Rück-Braun, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 167-173.
- [144] N. Regner, T. T. Herzog, K. Haiser, C. Hoppmann, M. Beyermann, J. Sauermann, M. Engelhard, T. Cordes, K. Rück-Braun, W. Zinth, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4181-4191.
- [145] S. Herre, W. Steinle, K. Rück-Braun, *Synthesis* **2005**, *2005*, 3297-3300.
- [146] S. Kitzig, K. Rück-Braun, *J. Pept. Sci.* **2017**, n/a-n/a.
- [147] K. Rück-Braun, S. Kempa, B. Priewisch, A. Richter, S. Seedorff, L. Wallach, *Synthesis* **2009**.
- [148] T. Schadendorf, C. Hoppmann, K. Rück-Braun, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 9044-9047.
- [149] W. Steinle, K. Rück-Braun, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 141-144.
- [150] A. Nenov, T. Cordes, T. T. Herzog, W. Zinth, R. d. Vivie-Riedle, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13016-13030.
- [151] A. Nenov, Relation between Molecular Structure and Ultrafast Photoreactivity with Application to Molecular Switches, PhD Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München **2012**.
- [152] K. Eggers, T. M. Fyles, P. J. Montoya-Pelaez, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2966-2977.
- [153] S. W. Hui, *Chapter 15 Curvature Stress and Biomembrane Function*, Vol. 44 (Ed.: R. M. Epand), Academic Press, **1997**, pp. 541-563.
- [154] M. Erdelyi, M. Varedian, C. Skold, I. B. Niklasson, J. Nurbo, A. Persson, J. Bergquist, A. Gogoll, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4356-4373.
- [155] N. J. V. Lindgren, M. Varedian, A. Gogoll, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 501-505.

- [156] S. Herre, T. Schadendorf, I. Ivanov, C. Herrberger, W. Steinle, K. Rück-Braun, R. Preissner, H. Kuhn, *ChemBioChem* **2006**, 7, 1089-1095.
- [157] K. Tanaka, K. Kohayakawa, S. Iwata, T. Irie, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3768-3774.
- [158] H. Dube, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 3207-3210.
- [159] M. T. Konieczny, W. Konieczny, *Heterocycles* **2005**, 65, 451-464.
- [160] K. Auwers, F. Arndt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 537-545.
- [161] C. E. Dalglish, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1945**, 893-909.
- [162] K. v. Auwers, W. Thies, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1920**, 53, 2285-2299.
- [163] M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1024-1028.
- [164] C. Mukherjee, S. Kamila, A. De, *Tetrahedron* **2003**, 59, 4767-4774.
- [165] M. G. Cabiddu, S. Cabiddu, E. Cadoni, S. De Montis, C. Fattuoni, S. Melis, M. Usai, *Synthesis* **2002**, 2002, 0875-0878.
- [166] G. Zheng, X. Ma, B. Liu, Y. Dong, M. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 743-748.
- [167] L. A. Huber, K. Hoffmann, S. Thumser, N. Böcher, P. Mayer, H. Dube, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14536-14539.
- [168] M. T. Konieczny, W. Konieczny, S. Wolniewicz, K. Wierzba, Y. Suda, P. Sowiński, *Tetrahedron* **2005**, 61, 8648-8655.
- [169] H.-W. Lai, Z.-Q. Liu, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 81, 227-236.
- [170] P. T. S. Lau, M. Kestner, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4426-4431.
- [171] W. A. Velema, W. Szymanski, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2178-2191.
- [172] T. Fehrentz, M. Schönberger, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12156-12182.
- [173] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, 331, 445-448.
- [174] H. Ohara, M. Morimoto, M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1079-1081.
- [175] S. Bednarz, D. Bogdal, *Int. J. Chem. Kinet.* **2009**, 41, 589-598.
- [176] K. Kimura, J.-H. Zhuang, M. Kida, Y. Yamashita, Y. Sakaguchi, *Polym J* **2003**, 35, 455-459.
- [177] G. Franc, C.-O. Turrin, E. Cavero, J.-P. Costes, C. Duhayon, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 4290-4299.
- [178] Z. Wang, A. Knebel, S. Grosjean, D. Wagner, S. Bräse, C. Wöll, J. Caro, L. Heinke, **2016**, 7, 13872.
- [179] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl. Aufl., Spektrum, Akad. Verlag: Heidelberg, **2007**.
- [180] H. Katayama, E. Abe, K. Kaneko, *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, 19, 925-926.
- [181] G. Cai, N. Bozhkova, J. Odingo, N. Berova, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7192-7198.
- [182] R. K. Kawade, D. B. Huple, R.-J. Lin, R.-S. Liu, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, 51, 6625-6628.
- [183] E. Zysman-Colman, K. Arias, J. S. Siegel, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 440-447.
- [184] P. Stanetty, I. K. Rodler, B. Krumpak, *J. Prakt. Chem.* **1994**, 336, 333-339.
- [185] V. Snieckus, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1990**, 90, 879-933.
- [186] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7191-7198.
- [187] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3320-3334.
- [188] A. G. Giumanini, G. Chiavari, M. M. Musiani, P. Rossi, *Synthesis* **1980**, 1980, 743-746.
- [189] A. Gao, Y. Mu, J. Zhang, W. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 3613-3621.
- [190] M. M. Pollard, J. C. Vederas, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11908-11915.
- [191] M. Castaing, S. L. Wason, B. Estepa, J. F. Hooper, M. C. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13280-13283.
- [192] L. Tian, Z. Hu, P. Shi, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, Y. Zhou, X. Tao, M. Jiang, *J. Lumin.* **2007**, 127, 423-430.
- [193] X. Huang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3417-3419.
- [194] S. Lee, M. Jørgensen, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2729-2732.
- [195] C. D. Gabbutt, B. M. Heron, J. M. McCreary, D. A. Thomas, *J. Chem. Res.* **2002**, 2002, 69-71.
- [196] R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6479-6486.
- [197] D. L. Zabrowski, A. E. Moormann, K. R. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4501-4504.
- [198] R. W. Murray, R. Jeyaraman, L. Mohan, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2335-2336.

- [199] C. Gebhardt, B. Priewisch, E. Irran, K. Rück-Braun, *Synthesis* **2008**, 2008, 1889-1894.
- [200] J. Elliott, J. Weinstock, J. N. Xiang, *Endothelin receptor antagonists*, United States patent US2003004202 (A1) **2003**.
- [201] B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12898-12899.
- [202] G. Lowe, F. G. Torto, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1855-1861.
- [203] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500-9512.
- [204] H. Kauffmann, W. Franck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2722-2726.
- [205] R. Grinter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1962**, 45, 2496-2516.
- [206] M. Dong, A. Babalhavaeji, M. J. Hansen, L. Kalman, G. A. Woolley, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, 51, 12981-12984.
- [207] U. Pischel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4100-4115.
- [208] T. Kiyoshi, T. Kazuto, I. Satoru, I. Takayuki, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 848-849.
- [209] K. Tanaka, K. Kohayakawa, T. Irie, S. Iwata, K. Taguchi, *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128, 1094-1097.
- [210] C. Ouannes, T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6527-6528.
- [211] K. Susumu, Y. Haruo, Y. Naoko, O. Manabu, S. Shigeru, I. Masahiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 267-268.
- [212] T. Schadendorf, Synthese und photochrome Eigenschaften funktionalisierter Hemithioindigo-Photoschalter, Technischen Universität Berlin (Berlin), **2008**.
- [213] U. Lüning, *Organische Reaktionen*, 3. Aufl., Elsevier Spektrum Akad. Verl.: München, **2007**.
- [214] L. P. Hammett, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1935**, 17, 125-136.
- [215] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96-103.
- [216] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH: Weinheim [u.a.], **1988**.
- [217] J. McEwen, K. Yates, *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, 4, 193-206.
- [218] M. Montalti, S. L. Murov, *Handbook of photochemistry*, Vol. 3. Aufl., CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, **2006**.
- [219] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 3. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [220] G. Merino, T. Heine, G. Seifert, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4367-4371.
- [221] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 814-822.
- [222] T. Iwaki, C. Torigoe, M. Noji, M. Nakanishi, *Biochemistry* **1993**, 32, 7589-7592.
- [223] S. Sawada, T. Iio, Y. Hayashi, S. Takahashi, *Anal. Biochem.* **1992**, 204, 110-117.
- [224] W. Akers, M. A. Haidekker, *Journal of Biomechanical Engineering* **2004**, 126, 340-345.
- [225] C. E. Kung, J. K. Reed, *Biochemistry* **1986**, 25, 6114-6121.
- [226] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*, 94. Aufl., CRC Press: Boca Raton, Fla. [u.a.], **2013**.
- [227] A. R. Harifi-Mood, R. Buchner, *J. Mol. Liq.* **2017**, 225, 689-695.
- [228] M. Maus, W. Rettig, D. Bonafoux, R. Lapouyade, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3388-3401.
- [229] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence*, Wiley-VCH: Weinheim, **2012**.
- [230] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Aufl., Kluwer Academic, New York, **2006**.
- [231] M. Maus, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2104-2111.
- [232] S. Sasaki, Y. Niko, A. S. Klymchenko, G.-i. Konishi, *Tetrahedron* **2014**, 70, 7551-7559.
- [233] J. F. Letard, R. Lapouyade, W. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2441-2447.
- [234] R. Karpicz, V. Getautis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, V. Gulbinas, *Chem. Phys.* **2008**, 351, 147-153.
- [235] D. Pines, E. Pines, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 236-242.
- [236] H. Gruen, H. Goerner, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7144-7152.
- [237] C. Singh, R. Ghosh, J. A. Mondal, D. K. Palit, *J. Photochem. Photobiol., A* **2013**, 263, 50-60.
- [238] M. Van der Auweraer, Z. R. Grabowski, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2083-2092.
- [239] Q. Veroleet, A. Rosspeintner, S. Soleimanpour, N. Sakai, E. Vauthey, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15644-15647.
- [240] U. Adhikari, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 3183-3192.

- [241] B. R. Beno, K.-S. Yeung, M. D. Bartberger, L. D. Pennington, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, 58, 4383-4438.
- [242] B. M. Hudson, E. Nguyen, D. J. Tantillo, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3975-3980.
- [243] M. Iwaoka, N. Isozumi, *Molecules* **2012**, 17, 7266.
- [244] R. E. Rosenfield, R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4860-4862.
- [245] S. Scheiner, *CrystEngComm* **2013**, 15, 3119-3124.
- [246] F. Zhou, R. Liu, P. Li, H. Zhang, *New J. Chem.* **2015**, 39, 1611-1618.
- [247] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, Thieme: Stuttgart [u.a.], **2012**.
- [248] O. Brix, Isomerisation Quantum Yields of Photochromic Hemithioindigo Molecules, Ludwig-Maximilians-Universität München **2014**.
- [249] U. Megerle, R. Lechner, B. König, E. Riedle, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1400-1406.
- [250] S. Mukherjee, A. Chattopadhyay, A. Samanta, T. Soujanya, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2809-2812.
- [251] M. E. Vázquez, J. B. Blanco, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1300-1306.
- [252] N. G. Bakhshiev, *Opt. Spectrosc.* **1962**, 12, 557-564.
- [253] B. S. Neporent, N. G. Bakhshiev, *Opt. Spectrosc.* **1960**, 8, 409-413.
- [254] A. N. Perov, *Opt. Spectrosc.* **1980**, 49, 681-686.
- [255] U. Subuddhi, S. Haldar, S. Sankararaman, A. K. Mishra, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 459-466.
- [256] M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihara, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 51, 183-185.
- [257] D. C. Todd, J. M. Jean, S. J. Rosenthal, A. J. Ruggiero, D. Yang, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 8658-8668.
- [258] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1851-1853.
- [259] H. Jin, M. Liang, S. Arzhantsev, X. Li, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 7565-7578.
- [260] J. M. Hicks, M. T. Vandersall, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 135, 413-420.
- [261] M. A. Haidekker, T. P. Brady, D. Lichlyter, E. A. Theodorakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128.
- [262] M. A. Haidekker, E. A. Theodorakis, *J. Biol. Eng.* **2010**, 4, 11.
- [263] T. Förster, G. Hoffmann, *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* **1971**, 75, 63-76.
- [264] M. K. Kuimova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 12671-12686.
- [265] R. Ghosh, A. Kushwaha, D. Das, *J. Phys. Chem. B* **2017**.
- [266] M. A. Haidekker, T. P. Brady, D. Lichlyter, E. A. Theodorakis, *Bioorg. Chem.* **2005**, 33.
- [267] W. Chen, C.-L. Chen, Z. Zhang, Y.-A. Chen, W.-C. Chao, J. Su, H. Tian, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1636-1644.
- [268] M. Dal Molin, Q. Veroleto, S. Soleimanpour, S. Matile, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 6012-6021.
- [269] M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4259-4265.
- [270] F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10001-10017.
- [271] C. Zhong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 9248-9257.
- [272] W. Rettig, S. Lutze, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341, 263-271.
- [273] J. Jašík, R. Navrátil, I. Němec, J. Roithová, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 12648-12655.
- [274] S. Malkin, E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 1153-1163.
- [275] M. H. Stockett, M. Boesen, J. Houmøller, S. Brøndsted Nielsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3490-3495.
- [276] J. Wang, K. Rück-Braun, *ChemPhotoChem* **2017**, n/a-n/a.
- [277] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4409-4413.
- [278] G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4834-4837.
- [279] E. G. Jäger, E. Uhlig, *Z. Chem.* **1964**, 4, 437-437.
- [280] E. C. Constable, *Coordination chemistry of macrocyclic compounds*, Oxford Univ. Press: Oxford [u.a.], **1999**.
- [281] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 49-57.
- [282] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6752-6754.
- [283] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1039-1057.
- [284] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017-7036.

- [285] The Nobel Prize in Chemistry 1987, Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 23 Nov 2017, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/
- [286] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular chemistry*, Oxford Univ. Press: Oxford [u.a.], **1999**.
- [287] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley: Chichester, **2009**.
- [288] D. B. Smithrud, E. M. Sanford, I. Chao, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, J. D. Evanseck, K. N. Houk, F. Diederich, in *Pure Appl. Chem.*, Vol. **62**, **1990**, p. 2227.
- [289] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382-2426.
- [290] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 885-893.
- [291] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1997**, *97*, 1303-1324.
- [292] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210-1250.
- [293] P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1052-1054.
- [294] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193-218.
- [295] A. Frontera, P. Gamez, M. Mascal, T. J. Mooibroek, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9736-9756.
- [296] D. Quiñonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389-3392.
- [297] O. B. Berryman, V. S. Bryantsev, D. P. Stay, D. W. Johnson, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 48-58.
- [298] A. Vargas Jentzsch, A. Hennig, J. Mareda, S. Matile, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2791-2800.
- [299] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [300] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768-4774.
- [301] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430-3434.
- [302] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564-2571.
- [303] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *109*, 5687-5754.
- [304] H. Tian, Q.-C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361-374.
- [305] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- [306] F.-G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 919-932.
- [307] J. Leblond, H. Gao, A. Petitjean, J.-C. Leroux, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8544-8545.
- [308] B. Legouin, M. Gayral, P. Uriac, S. Tomasi, P. v. d. Weghe, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1307-1310.
- [309] M. Lobert, H. Bandmann, U. Burkert, U. P. Büchele, V. Podsadlowski, F.-G. Klärner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1629-1641.
- [310] E. Marchi, M. Baroncini, G. Bergamini, J. Van Heyst, F. Vögtle, P. Ceroni, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15277-15280.
- [311] C. Pardo, E. Sessler, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, J. Elguero, A. Fruchier, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1607-1611.
- [312] S. C. Zimmerman, *Rigid molecular tweezers as hosts for the complexation of neutral guests*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1993**, pp. 71-102.
- [313] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, Q.-W. Zhang, X. Ma, H. Tian, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2015**, *115*, 7543-7588.
- [314] C. W. Chen, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4921-4922.
- [315] J. Leblond, A. Petitjean, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1043-1051.
- [316] M. Hardouin-Lerouge, P. Hudhomme, M. Salle, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 30-43.
- [317] K. Fujisawa, C. Beuchat, M. Humbert-Droz, A. Wilson, T. A. Wesolowski, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11266-11269.
- [318] J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry*, VCH: Weinheim, **1995**.
- [319] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985-2993.
- [320] S. C. Zimmerman, M. Mrksich, M. Baloga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8528-8530.
- [321] M. I. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1971**, *68*, 1678-1683.
- [322] F.-G. Klärner, T. Schrader, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 967-978.

- [323] A. Attar, C. Ripoli, E. Riccardi, P. Maiti, D. D. Li Puma, T. Liu, J. Hayes, M. R. Jones, K. Lichti-Kaiser, F. Yang, G. D. Gale, C.-h. Tseng, M. Tan, C.-W. Xie, J. L. Straudinger, F.-G. Klärner, T. Schrader, S. A. Frautschy, C. Grassi, G. Bitan, *Brain* **2012**, *135*, 3735-3748.
- [324] D. H. J. Lopes, A. Attar, G. Nair, E. Y. Hayden, Z. Du, K. McDaniel, S. Dutt, H. Bandmann, K. Bravo-Rodriguez, S. Mittal, F.-G. Klärner, C. Wang, E. Sanchez-Garcia, T. Schrader, G. Bitan, *ACS Chem. Biol.* **2015**, *10*, 1555-1569.
- [325] A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637-6647.
- [326] S. L. Law, C. K. Ho, T. F. Jang, P. Chang, F. M. Lin, *Int. J. Pharm.* **1996**, *128*, 139-143.
- [327] R. Tong, J. Cheng, *Polym. Rev. (Philadelphia, PA, U. S.)* **2007**, *47*, 345-381.
- [328] H. Iwamoto, Y. Hidaka, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 277-280.
- [329] M. Fathalla, J. Jayawickramarajah, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 6095-6099.
- [330] C. A. Hunter, M. Togrul, S. Tomas, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, 108-109.
- [331] A. Mulder, A. Juković, F. W. B. van Leeuwen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1114-1123.
- [332] M. Takeshita, K. Uchida, M. Irie, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1996**, 1807-1808.
- [333] M. Guentner, E. Uhl, P. Mayer, H. Dube, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16433-16436.
- [334] S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 324-327.
- [335] S. J. Wezenberg, M. Vlatković, J. C. M. Kistemaker, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16784-16787.
- [336] V. Papper, G. I. Likhtenshtein, *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *140*, 39-52.
- [337] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111-115.
- [338] M. Harmata, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 862-873.
- [339] M. Harmata, C. L. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5655-5657.
- [340] M. Harmata, T. Murray, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3761-3763.
- [341] J. Fleischhauer, M. Harmata, M. Kahraman, A. Koslowski, C. J. Welch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8655-8658.
- [342] R. Kandanelli, U. Maitra, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1724-1729.
- [343] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305-1323.
- [344] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*, Elsevier: Amsterdam [u.a.], **2005**.
- [345] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550-9561.
- [346] A. Khazaei, M. Kazem-Rostami, A. R. Moosavi-Zare, M. Bayat, S. Saednia, *Synlett* **2012**, *23*, 1893-1896.
- [347] M. Guentner, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, D. Stephenson, P. J. Mayer, H. Dube, **2015**, *6*, 8406.
- [348] F. Caijo, P. Mosset, R. Grée, V. Audinot-Bouchez, J. Boutin, P. Renard, D.-H. Caignard, C. Dacquet, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2181-2196.
- [349] H.-W. Xu, J.-F. Wang, G.-Z. Liu, G.-F. Hong, H.-M. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1247-1250.
- [350] D. J. Tate, M. Abdelbasit, C. A. Kilner, H. J. Shepherd, S. L. Warriner, R. J. Bushby, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 67-74.
- [351] W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, P. Song, K. Han, L. Chi, J. Shao, J. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9775-9786.
- [352] K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6173-6177.
- [353] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696.
- [354] R. A. Altman, S. L. Buchwald, *Nat. Protocols* **2007**, *2*, 3115-3121.
- [355] T. Kinzel, Y. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14073-14075.
- [356] K. P. Birin, D. S. Dunin, V. Y. Kotov, Y. V. Nelyubina, *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 343-350.
- [357] H. Langhals, C. Dietl, A. Zimpel, P. Mayer, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5965-5970.
- [358] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Moller, F. Wurthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564-584.
- [359] V. Percec, M. R. Imam, M. Peterca, D. A. Wilson, R. Graf, H. W. Spiess, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7662-7677.

- [360] V. G. Pavelyev, O. D. Parashchuk, M. Krompiec, T. V. Orekhova, I. F. Perepichka, P. H. M. van Loosdrecht, D. Y. Parashchuk, M. S. Pshenichnikov, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 30291-30301.
- [361] A. Lakkadi, N. Baidla, P. Tigulla, *J. Solution Chem.* **2017**.
- [362] D. Pournara, Hemithioindigo double dyes for selective photocontrol of molecular shapes, Ludwig-Maximilians-Universität München **2014**.
- [363] E. J. Olson, P. Bühlmann, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8406-8412.
- [364] D. Brynn Hibbert, P. Thordarson, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, *52*, 12792-12805.
- [365] S. C. Zimmerman, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 125-138.
- [366] H. Friebolin, *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- [367] M. Vlatković, B. L. Feringa, S. J. Wezenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1001-1004.
- [368] T. M. Babu, E. Prasad, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11972-11975.
- [369] P. Babu, N. M. Sangeetha, P. Vijaykumar, U. Maitra, K. Rissanen, A. R. Raju, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1922-1932.
- [370] M. M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348-3360.
- [371] U. Resch-Genger, K. Rurack, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 2005-2026.
- [372] M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychemüller, U. Resch-Genger, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 6285-6294.
- [373] H. Langhals, J. Karolin, L. B-A. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.
- [374] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat. Protocols* **2013**, *8*, 1535-1550.
- [375] B. Schmidt, C. Sobotta, S. Malkmus, S. Laimgruber, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4399-4404.
- [376] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 42-44.
- [377] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.* **2001**, *194*, 443-448.
- [378] C. Nagura, A. Suda, H. Kawano, M. Obara, K. Midorikawa, *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 3735-3742.
- [379] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, P. Gilch, *Appl. Phys. B* **2003**, *76*, 809-814.
- [380] M. Dittmann, F. F. Graupner, B. Maerz, S. Oesterling, R. de Vivie-Riedle, W. Zinth, M. Engelhard, W. Lüttke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 591-594.
- [381] J. Jašík, J. Žabka, J. Roithová, D. Gerlich, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *354-355*, 204-210.
- [382] L. Ducháčková, J. Roithová, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13399-13405.
- [383] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *Chem. Phys.* **1980**, *51*, 31-42.
- [384] T. Doiuchi, Y. Minoura, *Macromolecules* **1978**, *11*, 270-274.
- [385] Y. L. Loukas, *J. Pharm. Pharmacol.* **1997**, *49*, 944-948.
- [386] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* **1989**, *8*, 2836-2843.
- [387] C. A. Merlic, S. Motamed, B. Quinn, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3365-3369.
- [388] R. S. Neale, R. G. Schepers, M. R. Walsh, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3390-3393.
- [389] E. Gagnon, S. D. Halperin, V. Métivaud, K. E. Maly, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 399-406.
- [390] V. M. Iluc, C. A. Laskowski, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **2009**, *28*, 6135-6138.
- [391] G. Nickerl, A. Notzon, M. Heitbaum, I. Senkovska, F. Glorius, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 198-203.
- [392] F. Lo Monte, T. Kramer, J. Gu, U. R. Anumala, L. Marinelli, V. La Pietra, E. Novellino, B. Franco, D. Demedts, F. Van Leuven, A. Fuertes, J. M. Dominguez, B. Plotkin, H. Eldar-Finkelman, B. Schmidt, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 4407-4424.
- [393] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2907-2913.
- [394] J. G. Hansen, N. Feeder, D. G. Hamilton, M. J. Gunter, J. Becher, J. K. M. Sanders, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 449-452.
- [395] Y. Suga, T. Arimura, S. Ide, H. Sugawara, T. Nishioka, M. Tachiya, *J. Oleo Sci.* **2001**, *50*, 527-532.